

PCT

INTERNATIONAL APPLICATION
PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

5	(51) Int. Cl. ⁶ G02F 1/1337	(11) Publication Number WO98/54617
	December 3, 1998	(43) International Publication Date
	(21) International Application Number PCT/JP98/02254	(81) Designated States: CN,KR,US
	(22) International Filing Date May 21, 1998	Published With International search report.
	(30) Priority Data H09-135413 May 26, 1997 H09-135414 May 26, 1997 H09-148274 June 5, 1997 H09-148275 June 5, 1997	
	(71) Applicant Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.	
	(72) Inventor; and	
	(75) Inventor /Applicant (for US only) Ogawa Kazufumi	
	(74) Agent Ikeuchi Hiroyuki	

10 (54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, METHOD OF
PRODUCING THE SAME, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE MADE
BY USING THE FILM, AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

TECHNICAL FIELD

15 The present invention relates to a liquid crystal alignment film, a
method of producing the same, a liquid crystal display device made by using
the film, and a method of producing the same. To be more specific, the
invention relates to a liquid crystal alignment film used in a flat display
panel with liquid crystal for displaying TV images or computer images, a
method of producing the film, a translucent substrate suitable for the film
20 production, a liquid crystal display device made by using the alignment film,
and a method of producing the device.

BACKGROUND INVENTION

Conventionally used color liquid crystal display panels generally include two substrates on which counter electrodes are arranged in the form of matrix, and liquid crystal sealed between the substrates via a liquid crystal alignment film made by applying polyvinyl alcohol or a polyimide solution while rotating a spinner.

One such color image display device includes a first substrate composed of a glass substrate, and a thin film transistor (TFT) array and pixel electrodes formed thereon, and a second substrate composed of a glass substrate, plural color filters of red, blue, and green formed thereon, and a common transparent electrode formed further thereon. This device further includes liquid crystal alignment films made by applying polyvinyl alcohol or a polyimide solution over the electrodes on the surfaces of the substrates with the use of a spinner or the like and then by rubbing these films, and a spacer arranged between the two substrates in a manner that the liquid crystal alignment films face each other. After the device is thus assembled, liquid crystal (twist nematic (TN) liquid crystal or the like) is injected between these substrates, and polarizing plates are arranged on the front and the back of the panel, thereby displaying color images while driving TFTs and irradiating a backlight from the rear surface.

However, the prior art liquid crystal alignment films, which are made by applying polyvinyl alcohol or polyimide dissolved in an organic solvent by means of rotating application, and being rubbed with a felt cloth, cannot fully maintain their uniformity in a stepped portion on the surface or in a display panel of as large as about 14 inches. Also it is very difficult to make the resin-made alignment films as thin as desired, so a liquid crystal display device with such alignment films has the problem of being vulnerable to unequal display or display burn.

DISCLOSURE OF THE PRESENT INVENTION

In order to solve the above-mentioned problems, the present

invention has the first object of providing a liquid crystal alignment film suitable for a liquid crystal display panel and capable of maintaining the uniformity of alignment even in a stepped portion on the surface or in a large-scale panel; a method of producing this liquid crystal alignment film efficiently without resort to rubbing; a translucent substrate suitable for this film production; a liquid crystal display device made by using this film; and an a method of producing the device.

The present invention has the second object of providing a liquid crystal alignment film very thin and used in a liquid crystal display panel, which can control the aligning direction of liquid crystal by its rubbing and can also control the pre-tilt angle of the liquid crystal by controlling its critical surface energy; a method of producing this film efficiently; a liquid crystal display device made by using this film; and a method of producing the device.

In order to achieve the first object, the first liquid crystal alignment film of the present invention comprises a molecule group with one end thereof chemically adsorbed on the surface of a substrate, wherein the molecule group contains molecules each having a linear carbon chain and at least part of the linear carbon chains are selectively polymerized.

According to this liquid crystal alignment film, it becomes possible to suppress the panel having a large area or the substrate surface having a stepped portion from losing the uniformity of alignment. Since the liquid crystals are aligned without resort to any physical contact means such as rubbing, an increased area of the panel or the stepped portion on the surface of the substrate does not basically affect the uniformity of alignment of the liquid crystal. Since this liquid crystal alignment film is chemically adsorbed on the surface of the substrate, the film exhibits excellent properties in its durability, such as resistance against peeling.

In the liquid crystal alignment film, the tilt of the linear carbon chains to the substrate is preferably controlled at a fixed angle by the

polymerization of the linear carbon chains. This is because the power to control the alignment of the liquid crystal is improved.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the molecule group includes shorter molecules than the molecules having the linear carbon chains; the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at the fixed angle by the presence of the molecules; the tilt to the substrate becomes larger or smaller than the angle by the selective polymerization of at least part of the linear carbon chains; and the decrease or the increase forms regions having polarized linear carbon chains into a projective portion or a depressive portion. In this preferable example, the projective portions or the depressive portions on the surface of the film which are controlled at a molecular level contribute to the regularity of the alignment of the liquid crystal.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that on the surface of the substrate, regions having polarized linear carbon chains form plural stripes almost parallel to each other via regions where the linear carbon chains are not polymerized. In this preferable example, the power to control the alignment of the liquid crystal is further improved. An increase in the power to control the alignment of the liquid crystal becomes remarkable when the above-mentioned projective portions or the depressive portions extend in the same direction on the surface of the liquid crystal alignment film.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that one end of the molecules having the linear carbon chains is fixed on the surface of the substrate via siloxane bond. This is because the exfoliation resistance of the liquid crystal alignment film is further improved.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the molecules composing the molecule group are bonded to each other via siloxane bond. In this preferable example, the exfoliation resistance can be further improved. Also, the molecule bonding can further improve the

precision of the alignment of the linear carbon chains with regard to the substrate.

In order to achieve the first object, the first method of producing the liquid crystal alignment film of the present invention comprises the steps of:
5 contacting the surface of the substrate with a chemical adsorption solution and causing a chemical reaction between surface active agent molecules having linear carbon chains contained in the chemical adsorption solution and hydrophilic groups on the surface, thereby fixing one end of the molecules to the surface of the substrate; and selectively exposing a film
10 composed of a molecule group containing the molecules, thereby providing at least part of the linear carbon chains with alignment with respect to the substrate.

According to this method of producing a liquid crystal alignment film, the absence of rubbing makes it possible to produce a liquid crystal
15 alignment film efficiently and rationally which is capable of maintaining uniformity even in a large-scale panel or in a stepped portion on the substrate surface. In addition, the provision of the power to control the alignment of the liquid crystal is performed by making use of a change in the alignment of the linear carbon chains done by exposure, so an increased
20 area of the panel does not basically result in a decrease in production efficiency.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that the step of providing at least part of the linear carbon chains with alignment with respect to the substrate is the step of polymerizing the
25 linear carbon chains, thereby controlling the tilt of the linear carbon chains to the substrate at a fixed angle. In this preferable embodiment, the amount of the tilt of the linear carbon chains to the substrate is fixed, making it possible to produce a liquid crystal alignment film with improved precision in aligning the liquid crystal.

30 In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is

preferable that the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at the fixed angle by fixing one end of surface active agent molecules having linear carbon chains as well as molecules having a shorter molecular length than the molecules to the surface of the substrate; the
5 angle of the polymerized linear carbon chains to the substrate is increased or decreased from the angle by selectively polymerizing at least part of the linear carbon chains; and the decrease or the increase forms regions having polymerized linear carbon chains into a projective portion or a depressive portion. In this preferable example, the projective portions or the
10 depressive portions on the surface of the film which are controlled at a molecular level contribute to improvement in the power to control the alignment of the liquid crystal.

The method of producing the liquid crystal alignment film preferably further comprises the step of cleansing the surface of the
15 substrate with an organic solvent, after the step of fixing one end of the surface active agent molecules having the linear carbon chains onto the surface, and before the step of exposing the film composed of the molecule group containing the molecules. In this preferable example, since excess surface active agent molecules not fixed on the substrate surface are
20 removed with the organic solvent, the liquid crystal alignment film can be like a monomolecular film. Making the liquid crystal alignment film like a monomolecular film can further improve the power to control alignment and exfoliation resistance.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is
25 preferable that in the step of cleansing with the organic solvent, the draining of the organic solvent from the surface of the substrate is performed in a predetermined direction, thereby aligning the linear carbon chains in the predetermined direction. In this preferable example, the precision of the alignment of the liquid crystal can be further improved
30 because the tilt of the linear carbon chains can be aligned primarily.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at the fixed angle by setting the draining of the organic solvent from the surface of the substrate at a predetermined direction; the angle of the polymerized linear carbon chains to the substrate is increased or decreased from the angle by selectively polymerizing at least part of the linear carbon chains each other; and the decrease or the increase forms regions having polymerized linear carbon chains into a projective portion or a depressive portion. In this preferable example, it becomes possible to produce a liquid crystal alignment film where the projective portions or the depressive portions on the surface of the film controlled at molecular level can contribute to improvement in the power to control the alignment of the liquid crystal.

The precision of the alignment of the liquid crystal can be further improved by employing, as the method of primarily aligning the linear carbon chains, a combination of the method of setting the drainage direction of the organic solvent at a predetermined direction and the method of fixing one end of the surface active agent molecules having linear carbon chains and one end of shorter surface active agent molecules as well on the substrate surface.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the organic solvent, a nonaqueous organic solvent containing at least one selected from an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon chloride group, and a siloxane group is used. In this preferable example, in the cleansing step, the reaction between excess surface active agent molecules not bonded to the substrate surface and reactive molecules such as water in the air can be suppressed, thereby securing the removal of excess surface active agent molecules so as to produce an excellent monomolecular film-like film.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that exposure is conducted via the translucent substrate on

which plural projections and depressions are extended almost in a same direction, so that on the surface of the substrate, regions having polymerized linear carbon chains form plural stripes almost parallel to each other via regions where the linear carbon chains are not polymerized. In
5 this preferable example with the selective exposure, it becomes possible to provide a liquid crystal alignment film with further improved power to control the alignment of the liquid crystal. The improvement in the power to control the alignment becomes remarkable when the projections and depressions extend in the same direction on the surface of the liquid crystal
10 alignment film.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that the exposure is conducted via the translucent substrate, and the depressive portions of the projections and depressions on its surface are 0.01 to 0.5 μm in width and depth. It is further preferable that light
15 reaching the film via the translucent substrate is diffracted by the projections and depressions on the translucent substrate. This is because the power to control the alignment can be improved.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that the surface active agent molecules having the linear carbon
20 chains contain a silicic group selected from a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, and an isocyanato silyl group at the end. This is because a chemical adsorption film with high exfoliation resistance can be produced efficiently.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is
25 preferable that the surface active agent molecules having the linear carbon chains contain a photo-polymeric functional group in the linear carbon chains. It is further preferable that the photo-polymeric functional group is a diacetylene group.

In these preferable examples, the linear carbon chains are polymerized
30 efficiently through exposure.

Another configuration of the method of producing the first liquid crystal alignment film of the present invention comprises the steps of contacting the surface of the substrate with a chemical adsorption solution and causing a chemical reaction between surface active agent molecules having linear carbon chains contained in the chemical adsorption solution and hydrophilic groups on the surface, thereby fixing one end of the molecules to the surface of the substrate; draining the surface from the organic solvent contacted thereon while setting the surface at a predetermined direction, thereby cleansing and drying the surface; and arranging the translucent substrate on which plural projections and depressions are extended nearly in the same direction in a manner that the direction to extend the plural projections and depressions is not orthogonal to the drainage direction, and exposing a film composed of a molecule group containing the molecules via the translucent substrate. According to this configuration, when the film is exposed via the translucent substrate on which plural projections and depressions extend nearly in the same direction, the translucent substrate is so arranged that the direction to extend the projections and depressions is not orthogonal to the drainage direction of the organic solvent, further improving the precision of the alignment of the liquid crystal. Here, arranging not to be orthogonal means not arranging be exact orthogonal, including arranging to be nearly orthogonal.

The first liquid crystal display device of the present invention comprises two substrates arranged with a predetermined space therebetween, at least one of opposing surfaces of the substrates being coated with a liquid crystal alignment film, and liquid crystal sandwiched by the two substrates and aligned under control of the liquid crystal alignment film, wherein the liquid crystal alignment film is a film made from a molecule group one end thereof chemically adsorbed on the surface of the substrate, the molecule group including molecules having linear

carbon chains, and at least part of the linear carbon chains are selectively polymerized. In such a liquid crystal display device, a decrease in the uniformity of the liquid crystal alignment film can be suppressed in the panel with a large area or in a stepped portion on the substrate surface, thereby properly maintaining the alignment of the liquid crystal.

In the liquid crystal display device, it is preferable that the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at a fixed angle by the polymerization of the linear carbon chains. This is because the power to control the alignment of the liquid crystal can be improved.

In the liquid crystal display device, when the surface of a substrate has a stepped portion as a result that at least one thin film member selected from an electrode, a color filter, and a thin film transistor is formed on part of the surface of the substrate, and the liquid crystal alignment film is formed in a region including the stepped portion, a decrease in the uniformity of the liquid crystal alignment which would be caused when the liquid crystal alignment film is formed by rubbing can be suppressed in the stepped portion.

In the liquid crystal display device, it is preferable that the liquid crystal alignment film includes plural regions different in aligning direction. This is because the display device can have a large viewing angle.

In order to achieve the first object, the method of producing a second liquid crystal alignment film of the present invention comprises the step containing exposure in which the film formed on the surface of the substrate is provided with plural projections and depressions extending almost in a same direction. According to this production method, the predetermined projections-and-depressions pattern on the surface is formed not by rubbing but by changing the molecule composition in the exposure-including step. Therefore, a decrease in the uniformity of the liquid crystal alignment can be suppressed in a stepped portion on the substrate surface or in the panel with a large area. In the method of producing the liquid crystal alignment

film, it is preferable that the depressive portions of the projections and depressions are 0.01 to 0.5 μm in width. This is because the power to control the alignment of the liquid crystal is improved.

5 In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that the film is a chemical adsorption polymer film. In this preferable example, properties in the durability of the film, such as exfoliation resistance can be improved.

10 In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is preferable that the chemical adsorption polymer film is bonded to the surface of the substrate through the intermediary of siloxane bond. This is because the properties of the liquid crystal alignment film, such as exfoliation resistance can be further improved.

15 Another configuration of the method of producing the second liquid crystal alignment film of the present invention comprises the steps of: forming a photosensitive polymer-containing film on the surface of a substrate; exposing the film in a manner that exposed regions form plural stripes almost parallel to each other via unexposed regions; forming plural projections and depressions extending almost in a same direction on the surface of the film by removing a part of the film by making use of the
20 difference in the molecular structure of the molecules composing the film caused by exposure.

According to this production method of the liquid crystal alignment film, the projections-and-depressions pattern on the surface is formed not by rubbing but by the exposure-including step. Therefore, a liquid crystal
25 alignment film with a suppressed decrease in the uniformity of the liquid crystal alignment in a stepped portion on the substrate surface or in the panel with a large area can be produced efficiently. In addition, a panel with an increased area does not basically decrease the efficiency in productivity.

30 In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is

preferable that the difference in the molecular structure of the molecules composing the film caused by the exposure is the difference in the degree of polymerization of the molecules composing the film.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is
5 preferable that the exposure is performed via the translucent substrate on which plural projections and depressions extend almost in a same direction. This is because simple and effective production can be realized.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is
10 preferable that the step of exposing the film is the step of exposing the film in a manner that exposed regions form stripes extending nearly in the same direction as the direction to extend the projections and depressions on the surface of the translucent substrate. It is further preferable that the pattern of the projections and depressions on the surface of the translucent substrate is transferred as the pattern of the exposed regions and
15 non-exposed regions of the film. In these preferable examples, it becomes possible to efficiently produce a liquid crystal alignment film which provides a high power to control the alignment in a fixed direction.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is
20 preferable that the depressive portions of the projections and depressions on the surface of the translucent substrate are 0.01 to 0.5 μm in width and depth. This is because the power to control the alignment of the liquid crystal can be improved.

In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is
25 preferable that the solution containing photosensitive surface active agent molecules is contacted with the surface of the substrate so as to chemically adsorb the surface active agent molecules to the substrate, thereby forming the photosensitive polymer-containing film. In this preferable example, it becomes possible to form a chemical adsorption film with excellent properties in durability such as exfoliation resistance.

30 In the method of producing the liquid crystal alignment film, it is

preferable that the surface active agent molecules contain a silicic group selected from a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, and an isocyanato silyl group at the end. This is because it becomes possible to efficiently produce a chemical adsorption film with high exfoliation resistance.

5 The translucent substrate for exposing a liquid crystal alignment film of the present invention comprises plural projections and depressions extended nearly in the same direction on the surface thereof. It is preferable that the projections and depressions are 0.01 to 0.5 μm in width and depth. These translucent substrates for exposure are suitable for the
10 production method of the liquid crystal alignment film of the present invention, and can provide the film with excellent power to control the alignment.

 The method of producing the translucent substrate for exposing a liquid crystal alignment film of the present invention is a method of
15 producing a translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film provided with plural projections and depressions extending nearly in the same direction thereon, comprising the steps of: cleansing the transparent substrate, and rubbing the surface of the transparent substrate nearly in the same direction with the use of a member higher in hardness
20 than the transparent substrate.

 In the method of producing the translucent substrate for exposing a liquid crystal alignment film, it is preferable that the transparent substrate is made of either a polycarbonate resin or an acrylic resin. In the case where the translucent substrate is made of a resin as in this preferable
25 example, as the above-mentioned member (for rubbing the substrate), a brush or a scrubbing brush can be used; however, it is preferable to use a rubbing cloth conventionally used for the production of a liquid crystal alignment film. Another configuration of the method of producing the translucent substrate for exposing a liquid crystal alignment film of the
30 present invention is provided with plural projections and depressions

extending nearly in the same direction thereon, comprising the steps of:
cleansing the transparent substrate; applying a photosensitive resist on the
surface of the transparent substrate; exposing the photosensitive resist in a
manner that exposed regions form plural stripes almost parallel to each
5 other via non-exposed regions; and developing the photosensitive resist.
According to this production method, it becomes possible to produce a high
precision translucent substrate for exposure, which can be a translucent
substrate provided with the function of diffracting light.

10 In the method of producing the translucent substrate for exposing a
liquid crystal alignment film, it is preferable that the photosensitive resist
is exposed by using at least one selected from ultraviolet rays, far
ultraviolet rays, and electronic beams.

15 In the method of producing the translucent substrate for exposing a
liquid crystal alignment film, it is preferable that the surface is etched by at
least one method selected from chemical etching, plasma etching, and
sputter etching, after the step of developing the photosensitive resist. In
this preferable example, the aspect ratio of the projections and depressions
on the translucent substrate could be increased.

20 In order to achieve the first object, the second liquid crystal display
device of the present invention comprises two substrates arranged with a
predetermined space therebetween, at least one of opposing surfaces of the
substrates being coated with a liquid crystal alignment film, and liquid
crystal sandwiched by the two substrates and aligned under control of the
liquid crystal alignment film, wherein the liquid crystal alignment film is
25 provided with plural projections and depressions extending almost in a
same direction formed by the step containing exposure on a surface in
contact with the liquid crystal. Such a liquid crystal display device has the
alignment of the liquid crystal properly maintained even in a panel with a
large area or in a stepped portion on the substrate surface.

30 In the liquid crystal display device, when the surface of a substrate

has a stepped portion as a result that at least one thin film member selected from an electrode, a color filter, and a thin film transistor is formed on part of the surface of the substrate, and the liquid crystal alignment film is formed in a region including the stepped portion, a decrease in the
5 uniformity of the liquid crystal alignment which would be caused when the liquid crystal alignment film is formed by rubbing can be suppressed in the stepped portion.

In the liquid crystal display device, it is preferable that the liquid crystal alignment film includes plural regions different in aligning direction.
10 This is because the display device can have a large viewing angle.

In order to achieve the second object, a third liquid crystal alignment film of the present invention is a film like a monomolecular film formed on the surface of the substrate provided with previously formed electrodes whose surfaces are rubbed either directly or after an arbitrary thin film is
15 formed thereon. In the liquid crystal alignment film, it is preferable that a molecule constituting the monomolecular film-like film is provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or part of the carbon chain or the siloxane connection chain.

20 According to this structure, it becomes possible to provide a liquid crystal alignment film which has a nanometer level thickness because of being a monomolecular-like film, and can control the aligning direction of the liquid crystal by rubbing and also control the pre-tilt angle of the liquid crystal through the control of its critical surface energy.

25 In the liquid crystal alignment film, it is preferable that a mixture of plural kinds of silane-based surface active agents different in critical surface energy is used as a molecule constituting the film, and the fixed film is controlled to have a desired critical surface energy value. It is because that is convenient for the control of the pre-tilt angle of the liquid crystal.

30 In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the

functional group for controlling the surface energy is at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), and a carboxyl group ($-\text{COOH}$). This is because the control of the critical surface energy can be facilitated. The critical surface energy of the film is preferably controlled at a desired value between 15 mN/m to 56 mN/m, and this control of the critical surface energy can control the pre-tilt angle of the liquid crystal to be injected in the range of 0 to 90 degrees.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the molecule constituting the film contains Si on the end. This is because the fixing of the molecules to the substrate surface can be greatly facilitated.

In order to achieve the second object, the method of producing the third liquid crystal alignment film of the present invention comprises the steps of: rubbing the surface of the substrate provided with previously formed electrodes thereon either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon; and contacting the surface of the substrate with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain. As a result, this method offers a monomolecular film-like liquid crystal alignment film.

According to this production method, it becomes possible to effectively produce a liquid crystal alignment film which can compose a highly reliable liquid crystal display device where the aligning direction of the liquid crystal can be controlled by the direction of rubbing, and the

pre-tilt angle of the liquid crystal can be controlled by the surface energy of the monomolecular film-like film.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the surface active agent, a silane-based surface active agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain, and a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, or an isocyanato silyl group is used. This is because that is convenient for the production of a monomolecular film-like film.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the surface active agent, a mixture of plural kinds of silicon-based surface active agents different in critical surface energy is used. This is because the critical surface energy of the film can be controlled minutely, which is convenient for the control of the pre-tilt angle of the liquid crystal.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that the carbon chain or the siloxane connection chain contains at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), and a carboxyl group ($-\text{COOH}$) on the end or a part of the carbon chain or the siloxane connection chain. This is because the control of the critical surface energy can be performed accurately.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that after the step of fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate by bonding, the substrate is cleansed with an organic solvent, and set upright in a desired direction for drainage, thereby aligning the fixed molecules in the drainage direction.

This is because a liquid crystal alignment film with excellent alignment properties can be offered.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that after the molecules are aligned, the aligned molecules are
5 exposed via a polarizer film, thereby realigning the aligned molecules in a desired direction. This is because the alignment properties can be further improved.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the surface active agent a silane-based surface active
10 agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain and a chlorosilyl group or an isocyanato silyl group is used, and as the organic solvent for cleansing a nonaqueous organic solvent containing no water is used. This is because a monomolecular film-like liquid crystal alignment film with fewer defects can be offered.

15 In the production method for the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the nonaqueous organic solvent, a solvent containing an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon chloride group, or a siloxane group is used. This is because that is convenient for draining.

In the production method for the liquid crystal alignment film, it is
20 preferable that after the step of rubbing and before the step of fixing one end of the surface active agent molecules, the step of forming a film containing numerous SiO groups is performed to form a monomolecular film-like film via the film. This is because a monomolecular film-like liquid crystal alignment film with higher density can be offered.

25 In order to achieve the second object, the third liquid crystal display device of the present invention is characterized in that a film, which is composed of a molecule provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or part of the carbon chain
30 or the siloxane connection chain, is formed as a liquid crystal alignment film

either directly or indirectly through another film on the electrode-side surface of at least one of the substrates provided with two opposing electrodes, the surfaces of the electrodes are rubbed either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon, and liquid crystal is sandwiched by
5 the two opposing electrodes via the alignment film.

In the liquid crystal display device, it is preferable that the film is arranged as an alignment film on each of the surfaces of the two substrates on which the opposing electrodes are formed and rubbed. This is because a liquid crystal display device with a higher contrast can be offered.

10 In the liquid crystal display device, it is preferable that the films on the surfaces of the substrates contain a plurality of patterned sites different in aligning direction. This is because that is convenient to greatly improve the display viewing angle.

The liquid crystal display device can be used for an in-plane switching (IPS) type display device in which the opposing electrodes are
15 formed on one of the surfaces of the substrates.

The method of producing the third liquid crystal display device of the present invention comprises the steps of: rubbing a first substrate having a first electrode group previously arranged in a matrix either
20 directly or after an arbitrary thin film is formed thereon; contacting the surface of the first substrate with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon
25 chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules contained in the chemical adsorption solution and the surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; cleansing the substrate with an organic solvent and draining the surface by
30 setting it upright at a predetermined direction, thereby aligning the fixed

molecules in the drainage direction; and positioning the first substrate having the first electrode group and a second substrate or the second substrate having a second electrode or an electrode group by setting the surfaces provided with the electrodes inside while maintaining a
5 predetermined space, and fixing them by bonding; and injecting predetermined liquid crystal between the first and second substrates. According to this production method, the liquid crystal display device can be produced efficiently.

In the production method of the liquid crystal display device, it is
10 preferable that the step of aligning the surface active agent molecules in a specific direction with a desired tilt by exposing them to light polarized in a desired direction via a polarizing plate is conducted after the step of aligning the fixed molecules. This is because a liquid crystal display device with more excellent alignment properties can be realized.

In the production method of the liquid crystal display device, in the
15 step of aligning the bonded surface active agent molecules in a specific direction with a desired tilt by exposing them to light polarized in a desired direction via a polarizing plate, the process of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted several times so as to provide
20 patterned plural sites different in aligning direction within the alignment film in the same surface. As a result, a liquid crystal display device with multi-domain alignment can be offered.

In order to achieve the second object, a fourth liquid crystal alignment film of the present invention is a monomolecular film-like film
25 formed on the surface of the substrate provided with desired electrodes, the surface of the film being rubbed. In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the molecule constituting the film is provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the coating film is provided on the end or
30 part of the carbon chain or the siloxane connection chain.

As a result of this structure, it becomes possible to provide a liquid crystal alignment film which has a nanometer level thickness because of being a monomolecular-like film, and can control the aligning direction of the liquid crystal by rubbing and also control the pre-tilt angle of the liquid crystal through the control of its critical surface energy.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that a mixture of plural kinds of silane-based surface active agents different in critical surface energy is used as a molecule constituting the film, and the fixed film is controlled to have a desired critical surface energy value. This is because that is convenient for the arbitral control of the pre-tilt angle of the injected liquid crystal.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the functional group for controlling the surface energy is at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), and a carboxyl group ($-\text{COOH}$). This is because the control of the critical surface energy can be facilitated. The critical surface energy of the film is preferably controlled at a desired value between 15 mN/m to 56 mN/m, and this control of the critical surface energy can control the pre-tilt angle of the liquid crystal to be injected in the range of 0 to 90 degrees.

In the liquid crystal alignment film, it is preferable that the molecule constituting the film contains Si on the end. This is because the fixing of the molecules to the substrate surface can be greatly facilitated.

In order to achieve the second object, the method of producing the fourth liquid crystal alignment film of the present invention comprises the steps of: contacting the surface of the substrate having an electrode thereon

with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules contained in the chemical adsorption solution and the surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; and rubbing the surface. As a result, the method can offer a monomolecular film-like liquid crystal alignment film.

In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the surface active agent, a silane-based surface active agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain, and a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, or an isocyanato silyl group is used. This is because that is convenient for the production of a monomolecular film-like film.

In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the surface active agent, a mixture of plural kinds of silicon-based surface active agents different in critical surface energy is used. This is because the critical surface energy of the film can be controlled minutely, which is convenient for the precision control of the pre-tilt angle of the liquid crystal.

In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that the carbon chain or the siloxane connection chain contains at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), and a

carboxyl group (-COOH) on the end or a part of the carbon chain or the siloxane connection chain. This is because the critical surface energy of the film can be controlled minutely.

5 In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that after the step of fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate by bonding, the substrate is cleansed with an organic solvent, and set upright in a desired direction for drainage so as to preliminarily align the fixed molecules in the drainage direction, and then rubbing is applied. This is because the aligning
10 direction of the injected liquid crystal can be controlled uniformly.

In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that after the aligned molecules are aligned in a desired direction by rubbing the monomolecular film in an optional direction, the step of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted as to
15 provide patterned plural sites different in aligning direction within the alignment film in the same surface. This is because the display performance of the device can be further improved.

In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the surface active agent, a silane-based surface active
20 agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain, and a chlorosilyl group or an isocyanato silyl group is used, and as the organic solvent for cleansing a nonaqueous organic solvent containing no water is used. This is because a monomolecular film-like liquid crystal alignment film with fewer defects can be offered.

25 In the production method of the liquid crystal alignment film, it is preferable that as the nonaqueous organic solvent, a solvent containing an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon chloride group, or a siloxane group is used. This is because that is convenient for draining.

In the production method of the liquid crystal alignment film, it is
30 preferable that before the step of fixing one end of the surface active agent

molecules, the step of forming a film containing numerous SiO groups is performed to form a monomolecular film-like film via the film, and then rubbing is conducted. This is because a monomolecular film-like liquid crystal alignment film with higher density can be offered.

5 In order to achieve the second object, the fourth liquid crystal display device of the present invention is characterized in that a monomolecular film-like film, which is composed of a molecule provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on
10 the end or part of the carbon chain or the siloxane connection chain, is rubbed and formed as a liquid crystal alignment film either directly on the electrode-side surface of at least one of the substrates provided with two opposing electrodes, or indirectly through another film, and liquid crystal is sandwiched by the two opposing electrodes via the alignment film. This
15 makes it possible to provide a liquid crystal display device which has a liquid crystal alignment film of a nanometer level thickness, and can control the aligning direction of the liquid crystal by rubbing and also control the pre-tilt angle of the liquid crystal through the control of its critical surface energy.

20 In the liquid crystal display device, it is preferable that the film is arranged as an alignment film on each of the surfaces of the two substrates on which the opposing electrodes are formed. This is because a liquid crystal display device with a high contrast can be obtained.

 In the liquid crystal display device, it is preferable that the films on
25 the surfaces of the substrates contain plural patterned sites different in aligning direction. This is because that is convenient to improve the display viewing angle greatly.

 The liquid crystal display device can be used for an in-plane switching (IPS) type display device in which the opposing electrodes are
30 formed on one of the surfaces of the substrates.

The method of producing the fourth liquid crystal display device of the present invention comprises the steps of: contacting a first substrate having a first electrode group previously arranged in a matrix either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon with a chemical
5 adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules
10 contained in the chemical adsorption solution and the surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; cleansing the substrate with an organic solvent and draining the surface by setting it upright at a predetermined direction, thereby preliminarily aligning the fixed molecules in the drainage direction;
15 rubbing the surface; and positioning the first substrate having the first electrode group and a second substrate or the second substrate having a second electrode or an electrode group by setting the surfaces provided with the electrodes inside while maintaining a predetermined space, and fixing them by bonding, and injecting predetermined liquid crystal between the
20 first and second substrates. According to this production method, a liquid crystal display device with excellent display properties can be produced efficiently.

In the production method of the liquid crystal display device, after the step of aligning the rubbed and bonded surface active agent molecules in
25 a specific direction while keeping a desired amount of tilt, the step of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted to provide patterned plural sites different in aligning direction within the alignment film in the same surface. As a result, a liquid crystal display device with multi-domain alignment can be offered efficiently.

30

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a view showing the state where surface active agent molecules having linear carbon chains and chlorosilane groups chemically adsorbed on the surface of a substrate.

5 Figure 2 is a view showing the state where the surface active agent molecules chemically adsorbed on the surface of the substrate shown in Figure 1 are bonded to each other.

Figure 3 is a view showing an embodiment of the first liquid crystal alignment film of the present invention.

10 Figure 4 is a view showing an example of the reaction of polymerization of the linear carbon chains in an embodiment of the first liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 5 is a cross sectional view showing the substrate soaked in a chemical adsorption solution in an embodiment of the production method of
15 the first liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 6 is a cross sectional view showing the substrate of an embodiment of the present invention which has been cleansed with an organic solvent and is going to be drained in an embodiment of the production method of the first liquid crystal alignment film of the present
20 invention.

Figure 7 is a cross sectional view showing a method of forming projections and depressions in an embodiment of the transparent substrate for exposure of the present invention.

Figure 8 is a cross sectional view showing another method of
25 forming projections and depressions in an embodiment of the transparent substrate for exposure of the present invention.

Figure 9 is a cross sectional view showing an embodiment of the transparent substrate for exposure of the present invention.

Figure 10 is a view showing the relationship between the size of the
30 projections and depressions pattern and the alignment degree of an

embodiment of the transparent substrate for exposure of the present invention.

Figure 11 is a perspective view showing a method for exposure with the use of the transparent substrate as a mask in an embodiment of the
5 production method of the first liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 12 is a view showing an embodiment of the transparent substrate on which the first liquid crystal alignment film of the present invention is formed.

10 Figure 13 is a cross sectional view showing an embodiment of the first liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 14 is a cross sectional view showing an exposure method for a film via an exposure mask in an embodiment of the production method of the second liquid crystal alignment film of the present invention.

15 Figure 15 is a cross sectional view showing an embodiment of a transparent substrate on which the second liquid crystal alignment film of the present invention is formed.

Figure 16 is a cross sectional view showing an embodiment of the second liquid crystal display device of the present invention.

20 Figure 17 is a cross sectional view showing the substrate soaked in a chemical adsorption solution in an embodiment of the production method of the third liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 18 is a cross sectional view showing the substrate which has been cleansed with an organic solvent and is going to be drained in an
25 embodiment of the production method of the third liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 19 is a view showing an embodiment of the third liquid crystal alignment film of the present invention.

30 Figure 20 is a perspective view showing a method for exposure via a polarizer film in an embodiment of the production method of the third liquid

crystal alignment film of the present invention.

Figure 21 is a view showing an embodiment of the transparent substrate on which the third liquid crystal alignment film of the present invention is formed.

5 Figure 22 is a view showing an embodiment of the third liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 23 is a view showing the state where a chlorosilane monomolecular film is formed (before the reaction with water in the air) in an embodiment of the production method of the third liquid crystal
10 alignment film of the present invention.

Figure 24 is a view showing the state where a siloxane monomolecular film is formed in an embodiment of the production method of the third liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 25 is a cross sectional view showing an embodiment of the
15 third liquid crystal display device of the present invention.

Figure 26 is a cross sectional view showing the substrate soaked in a chemical adsorption solution in an embodiment of the production method of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 27 is a cross sectional view showing the substrate which has
20 been cleansed with an organic solvent and is going to be drained in an embodiment of the production method of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 28 is a view showing an embodiment of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

25 Figure 29 is a perspective view showing a method for exposure via a polarizer film in an embodiment of the production method of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 30 is a view showing an embodiment of the transparent substrate on which the fourth liquid crystal alignment film of the present
30 invention is formed.

Figure 31 is a view showing an embodiment of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 32 is a view showing the state where a chlorosilane monomolecular film is formed (before the reaction with water in the air) in an embodiment of the production method of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 33 is a view showing the state where a siloxane monomolecular film is formed in an embodiment of the production method of the fourth liquid crystal alignment film of the present invention.

Figure 34 is a cross sectional view showing an embodiment of the fourth liquid crystal display device of the present invention.

BEST MODE FOR CARRING OUT THE INVENTION

The first liquid crystal alignment film of the present invention includes surface active agent molecules with one end thereof fixed on the surface of the substrate and having linear carbon chains. Such surface active agent molecules include, on the end or a part of the linear carbon chains, at least one substituent selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen group, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group, which preferably has a carbon number 1 to 3), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), a carboxyl group ($-\text{COOH}$), and an isocyanato group ($-\text{NCO}$). The surface active agent molecules preferably have a substituent selected from a chlorosilane group, an alkoxy silane group, and an isocyanato silane group on their ends.

The surface active agent molecule having a linear carbon chain preferably includes a photopolymeric functional group such as a diacetylene group or an acetylene group in the linear carbon chain, and

more specifically, the surface active agent molecules shown in Formulas (1)-(6) below are preferable.

- 5
- (1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_q\text{SiCl}_3$
 - (2) $\text{CN(CH}_2)_p\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_q\text{SiCl}_3$
 - (3) $(\text{CH}_3)_3\text{Si-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_r\text{SiCl}_3$
 - (4) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_q\text{Si(OCH}_3)_3$
 - (5) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_q\text{Si(NCO)}_3$
 - (6) $(\text{CH}_3)_3\text{Si-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_r\text{Si(OCH}_3)_3$

10 wherein p and q are integers not smaller than 0, and more preferably in the range of 0 to 10, and r is an integer not smaller than 0, and more preferably in the range of 2 to 24.

The preferable surface active agent molecules shown in Formulas (1)-(6) above can be preferably used by being mixed with a different kind of a surface active agent, and the different kind of the surface active agent can
15 be any of Formulas (7)-(20) below.

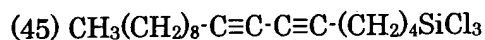
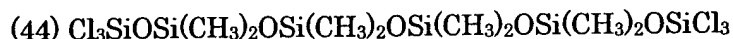
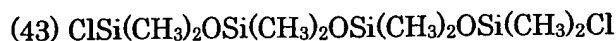
- (7) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$
- (8) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Si(CH}_3)_2(\text{CH}_2)_q\text{SiCl}_3$
- (9) $\text{CH}_3\text{COO(CH}_2)_m\text{SiCl}_3$
- (10) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$
- 20 (11) $\text{CN(CH}_2)_n\text{SiCl}_3$
- (12) $\text{Cl}_3\text{Si(CH}_2)_s\text{SiCl}_3$
- (13) $\text{Cl}_3\text{Si(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_t(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
- (14) $\text{Ha(CH}_2)_u\text{Si(OCH}_3)_3$
- (15) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si(NCO)}_3$
- 25 (16) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Si(CH}_3)_2(\text{CH}_2)_q\text{Si(OCH}_3)_3$
- (17) $\text{HOOC(CH}_2)_m\text{Si(OCH}_3)_3$
- (18) $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_m\text{Si(OCH}_3)_3$
- (19) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si(NCO)}_3$
- (20) $\text{CN(CH}_2)_n\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$

30 wherein Ha represents halogen atom such as chlorine, bromine,

iodine, or fluorine; m is an integer not smaller than 0, and more preferably in the range of 7 to 24; n is an integer not smaller than 0, and more preferably in the range of 0 to 24; s is an integer not smaller than 0, and more preferably in the range of 3 to 24; t is an integer not smaller than 0,
 5 and more preferably in the range of 1 to 10; and u is an integer not smaller than 0, and more preferably in the range of 1 to 24.

The following surface active agent molecules expressed in Formulas (21)-(45) can be also used.

- (21) $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
- 10 (22) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$
- (23) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- (24) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- (25) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- (26) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$
- 15 (27) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
- (28) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$
- (29) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
- (30) $\text{CN}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$
- (31) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
- 20 (32) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
- (33) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
- (34) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
- (35) $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
- (36) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
- 25 (37) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
- (38) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
- (39) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$
- (40) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
- (41) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- 30 (42) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$



wherein C* indicates optically active asymmetric carbon.

5 It must be noted that when the surface active agent molecules shown in Formulas (7)-(45) are also used, it is preferable to choose any having a smaller molecule length than the molecules having linear carbon chains that are polymerized each other as shown in Formulas (1)-(6).

The surface active agent molecules are put in an organic solvent, 10 more preferably in a nonaqueous organic solvent to make a chemically adsorption solution. The organic solvent used can be a solvent containing an alkyl group, a fluorocarbon group, a carbon chloride group, or a siloxane group. To be more specific, it is preferable to use, as a nonaqueous solvent, 15 hexadecane containing an alkyl group, flon containing a fluorocarbon group and/or a carbon chloride group, or hexamethyl disiloxane containing a siloxane group in order to reduce the percentage of water content, thereby obtaining a uniform monomolecular film.

The substrate to be contacted with the chemical adsorption solution can be a transparent glass substrate or a resin substrate; more specifically, 20 various kinds of glass substrates such as soda lime silicate, borosilicate, or aluminosilicate, or various kinds of resin substrates such as polyester film can be used.

The following is a description of a sequential chemical reaction caused by contacting a chemical adsorption solution containing surface 25 active agent molecules with the surface of the substrate to form a film on the surface under the conditions that the surface active agent molecules are the silane-based surface active agent shown in Formula (1) and the hydrophilic group on the substrate surface is a hydroxyl group.

When the chemical adsorption solution 2 is contacted with the 30 surface of the substrate 1 as shown in Figure 5, a dehydrochlorination

reaction is taken place between the chlorosilane group and the hydroxyl group, fixing the surface active agent molecules on the surface of the substrate through the intermediary of siloxane bond as shown in Figure 1.

Then, the substrate is taken out from the solution 2, well cleansed
5 with a nonaqueous solvent, and exposed in the water-containing air. As a result, a dehydrochlorination reaction is taken place between the surface active agent molecules that are still chemically adsorbed on the substrate surface even after the cleansing and the water in the air, thereby making the surface active agent molecules be bonded to each other through the
10 intermediary of siloxane bond as shown in Figure 2.

The film formed through these processes is a chemical adsorption monomolecular film composed of a molecule group with one end thereof fixed on the surface of the substrate. This molecule group is excellent in exfoliation resistance because it is bonded to the substrate through the
15 intermediary of siloxane bond, and the monomolecules are bonded to each other.

Figure 3 is a molecular level cross sectional view of the film, which is formed by contacting the substrate with a chemical adsorption solution and cleansing it with a nonaqueous solvent in the same manner as mentioned
20 above, the chemical adsorption solution containing not only surface active agent molecules having linear carbon chains including diacetylene groups (a) expressed in Formula (1) and having chlorosilane groups at the end, but also CH_3SiCl_3 whose molecule length is smaller than the molecules.

In Figure 3, the linear carbon chains are so controlled that the
25 amount of tilt to the substrate is within a fixed range by relatively short molecules. The precision of the control of this tilt can be improved by fixing the direction that drains the nonaqueous solvent (opposite to the direction 5 that takes out the substrate). The film shown in Figure 3, in which the amount of tilt of the linear carbon chains to the substrate is
30 controlled, has itself the power to control the alignment of the liquid crystal.

The present invention has the aspect of further improving the power to control the alignment that the liquid crystal alignment film has.

The diacetylene groups contained in the linear carbon chains whose tilt to the substrate is controlled as shown in Figure 3 can be polymerized with regularity while being polymerized through exposure. This regular polymerization typically indicates that the diacetylene groups (a) undergo mutual addition polymerization to turn into polydiacetylene (b) as shown in Figure 4. The angle of the linear carbon chains to the substrate is changed as the result of the polymerization of the diacetylene groups. Therefore if the polymerization through exposure is selectively done in predetermined regions only of the substrate, projections and depressions which do not exist before the polymerization are caused between regions where the diacetylene groups are polymerized and regions where the diacetylene groups are not polymerized. Using this phenomenon can provide plural projections and depressions extending in a fixed direction and being parallel to each other on the surface of the film. These projections and depressions extending in the same direction have sizes precisely controlled at a molecular level, and they are effective to improve the power to control the alignment of the liquid crystal.

In order to align the linear carbon chains primarily and polymerize them regularly, it is preferable to fix the direction that drains the nonaqueous solvent used to cleanse the substrate. For example, when the substrate soaked in the nonaqueous solvent is taken out to be drained, the substrate is preferably taken out in such a manner as to make the surface of the substrate become parallel to the vertical direction as shown in Figure 6. The arrow shown in Figure 3 indicates the direction that takes out the substrate, like the arrow 5 in Figure 6. The method for the drainage of the solvent is not limited to the one illustrated; it is also possible to spray air such as dried air into the substrate surface from a fixed direction so as to blow the nonaqueous solvent away in the same direction. In this case, the

direction that blows the nonaqueous solvent away is the drainage direction.

The organic solvent preferably used to clean the substrate can be a nonaqueous solvent containing an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon chloride group, a siloxane group, or the like, similar to the above-mentioned organic solvent. There is no particular restraint on the type used; it is possible to use n-hexane, Freon 113, chloroform, hexamethylene diamine, etc.

The translucent substrate used to expose the film preferably includes a plurality of parallel trenches 0.01 to 0.5 μm in width and depth. In the translucent substrate having such projections and depressions, the projections-and-depressions pattern itself can provide liquid crystal with alignment. Therefore, the projections-and-depressions pattern can be transferred onto the film through the exposure done via the translucent substrate so as to further improve the power to control the alignment of the liquid crystal.

When exposure is done via such a translucent substrate, it is preferable to arrange the substrate in a manner that the direction that extends the projections and depressions on the surface is not orthogonal to the drainage direction of the nonaqueous solvent.

This translucent substrate can be made from material such as various kinds of glass or resin, to be more specific, soda lime silicate glass, quartz glass, polycarbonate resin, acrylic resin, etc. When the translucent substrate is made from a resin such as a polycarbonate resin or an acrylic resin, the projections and depressions on the substrate surface can be formed by rubbing the surface with a rubbing cloth which has been used to produce a liquid crystal alignment film. A glass substrate can be prepared, on the other hand, by forming a resist film on the surface of a glass plate, exposing in a predetermined pattern, and developing. After the formation of the projections and depressions, it is preferable to etch the substrate by chemical etching, plasma etching, sputter etching, or the like so as to

increase the aspect ratio of the trenches in the projections and depressions.

Figure 13 shows an embodiment of the first liquid crystal display device of the present invention. This liquid crystal display device is composed of a first substrate 23 having a first electrode group 21 arranged in the form of matrix and a transistor group 22 for driving the electrodes, and a second substrate 26 having a second electrode 25 and a color filter group 24. These substrates are arranged to face the first electrode group 21 with the color filter group 24 and are fixed with the spacer 28 and an adhesive agent 29. Of the surfaces of the first and second substrates 23 and 26 facing each other, the surfaces containing the regions where the electrodes, thin film transistors, and color filter are formed are covered with first liquid crystal alignment films 27 of the present invention. The liquid crystal alignment films 27 coat the electrodes and other components, and sandwich liquid crystal 30 to provide it with alignment. On both sides of the panel composed of the substrates 23 and 26, polarizing plates 31 and 32 are arranged to sandwich the panel. While a backlight 33 is applied onto the entire surface from the first substrate side of the device thus structured, each transistor is driven by using video signals so as to display images in the direction of arrow A.

This liquid crystal display device is characterized in that the aligning direction of the liquid crystal alignment films 27 is controlled not by mechanical contact means such as rubbing, but by a means including exposure as mentioned above. Therefore, the liquid crystal display device has suppressed local unevenness of liquid crystal alignment due to the presence of a stepped portion on the surface or an increased area.

The second liquid crystal alignment film of the present invention has projections and depressions formed by an exposure-including process. Such a liquid crystal alignment film can preferably be made from a photosensitive resin. The photosensitive resin to be used may cause any change in molecular structure through exposure such as optical cross-links,

photomodification, photo-polymerization, photodecomposition, or the like. Above all, those used as a photo resist are preferable, and to be more specific, photosensitive polyimide-containing resins are preferable.

5 The substrate used can be a transparent glass substrate or resin substrate, and more specifically, can be various kinds of glass substrates such as soda lime silicate, borosilicate, or aluminosilicate, or various kinds of resin substrates such as a polyester film. The above-mentioned photosensitive resin can be applied on the surface of such a substrate to form the film.

10 The liquid crystal alignment film can be made from a photosensitive surface active agent. Such surface active agents include those having linear carbon chains containing a photo-polymeric functional group such as a diacetylene group or an acetylene group. To be more specific, the surface active agents exemplified as the materials for the first liquid crystal
15 alignment film of the present invention can be used. The second liquid crystal alignment film with such a surface active agent can have substantially the same embodiment as the first liquid crystal alignment film. However, the second liquid crystal alignment film does not need to be a monomolecular film.

20 When this surface active agent is used, as explained in the first liquid crystal alignment film of the present invention, the photo-polymeric functional groups contained in the linear carbon chains are polymerized through exposure. If this polymerization through exposure is selectively done in predetermined regions only of the substrate, projections and
25 depressions which do not exist before the polymerization are formed between regions where the diacetylene groups are polymerized and regions where the diacetylene groups are not polymerized. Using this phenomenon can provide plural projections and depressions extending in a fixed direction on the surface of the film. These projections and depressions extending in
30 the same direction have sizes precisely controlled at a molecular level, and

they are effective to improve the power to control the alignment of the liquid crystal.

The translucent substrate used as a mask to expose the film preferably includes a plurality of parallel trenches 0.01 to 0.5 μm in width and depth. In the translucent substrate having these projections and depressions, the projections-and-depressions pattern itself can provide liquid crystal with alignment. Therefore, the projections-and-depressions pattern can be transferred onto the film through the exposure done via the translucent substrate so as to further improve the power to control the alignment of the liquid crystal. Such a translucent substrate for exposure can be prepared by using the same material and the same method as those explained in the embodiment of the first liquid crystal alignment film.

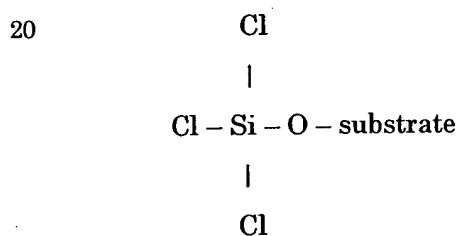
Figure 16 shows an embodiment of the second liquid crystal display device of the present invention. This liquid crystal display device has substantially the same structure as the first liquid crystal display device of the present invention except that liquid crystal alignment films 127 are the second liquid crystal alignment films of the present invention. This liquid crystal display device is characterized in that the projections and depressions of the liquid crystal alignment films 127 are controlled not by mechanical contact means such as rubbing, but by a means including exposure as mentioned above. Therefore, the liquid crystal display device can have suppressed local unevenness of liquid crystal alignment due to the presence of a stepped portion on the surface or an increased area.

The third liquid crystal alignment film of the present invention is characterized in that a film like a monomolecular film is formed on the surface of the substrate on which electrodes are previously formed and the surface of the electrodes are rubbed either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon. The arbitrary film that may be formed on the surface of the substrate can be, for example, a SiO_2 film. The rubbing can be done by using a conventionally used rubbing cloth.

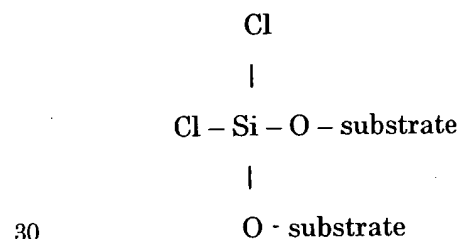
The substrate used can be a transparent glass substrate or resin substrate, and more specifically, can be various kinds of glass substrates such as soda lime silicate, borosilicate, or aluminosilicate, or various kinds of resin substrates such as a polyester film.

5 The substrate is preferably subjected to a treatment for increasing the number of hydrophilic groups existing on the surface. As this treatment, it is possible to form a film containing numerable SiOH groups on the surface of the substrate. Such a film can be formed by preparing an adsorption solution where a compound containing plural chlorosilyl groups
10 are dissolved and by contacting this adsorption solution with the surface of the substrate. The mechanism of this film formation is explained as follows by taking the case using SiCl₄ as the compound containing chlorosilyl groups as an example. A dehydrochlorination reaction is taken place between the hydroxyl groups contained in the surface of the substrate
15 and the chlorosilyl groups of the SiCl₄, fixing the molecule containing chlorosilane groups onto the surface of the substrate through the intermediary of siloxane bond as shown in Formula (46) and/or Formula (47).

(46)

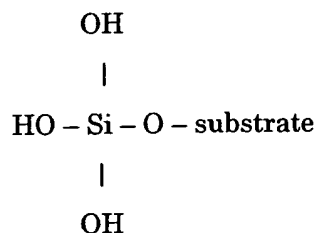


(47)

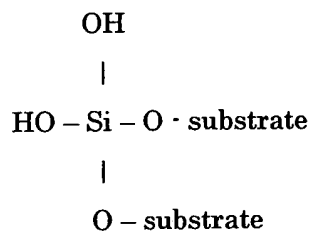


Furthermore, the chlorosilyl groups change into hydroxyl groups by reacting with water in the air so as to form a chemical adsorption film containing numerous hydroxyl groups on the surface as shown in Formula (48) and/or Formula (49).

(48)



(49)



Compounds containing plural chlorosilyl groups include, for example, SiCl_4 , $\text{Cl}(\text{SiCl}_2\text{O})_2\text{SiCl}_3$, SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , and $\text{Cl}(\text{SiCl}_2\text{O})_n\text{SiCl}_3$ (n is an integer).

The material used for the liquid crystal alignment film can be surface active agent molecules each having a carbon chain or a siloxane connection chain and one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on a part of the carbon chain or the siloxane connection chain. The functional group for controlling the surface energy can be at least one organic group or a hydrocarbon group having optical activity selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene

group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-C_6H_5$), a phenylene group ($-C_6H_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-OR$; R indicates an alkyl group, which preferably has a carbon number 1 to 3), a cyano group ($-CN$), an amino group ($-NH_2$), a hydroxyl group ($-OH$), a carbonyl group ($=CO$), a
5 carboxy group ($-COO-$), and a carboxyl group ($-COOH$).

The surface active agent molecule that can be used as the material for the liquid crystal alignment film preferably contains a carbon chain or a siloxane connection chain, which has on its end a substituent selected from a chlorosilane group, an alkoxy silane group, and an isocyanato silane
10 group.

The surface active agent molecule containing a carbon chain having a chlorosilane group on its end can be any of the following compounds expressed in general formulas (50)-(57).

(50) $Ha(CH_2)_nSiCl_3$ (Ha represents halogen atom such as chlorine,
15 bromine, iodine, or fluorine; n is an integer and is preferably from 1 to 24)

(51) $CH_3(CH_2)_nSiCl_3$ (n is an integer and is preferably from 0 to 24)

(52) $CH_3(CH_2)_pSi(CH_3)_2(CH_2)_qSiCl_3$ (p and q are integers and are preferably from 0 to 10)

(53) $CH_3COO(CH_2)_mSiCl_3$ (m is an integer and is preferably from 7 to
20 24)

(54) $C_6H_5(CH_2)_nSiCl_3$ (n is an integer and is preferably from 0 to 24)

(55) $CN(CH_2)_nSiCl_3$ (n is an integer and is preferably from 0 to 24)

(56) $Cl_3Si(CH_2)_nSiCl_3$ (n is an integer and is preferably from 3 to 24)

(57) $Cl_3Si(CH_2)_2(CF_2)_n(CH_2)_2SiCl_3$ (n is an integer and is preferably
25 from 1 to 10)

The surface active agent containing a carbon chain having an alkoxy silyl group or an isocyanato silyl group on its end can be any of the following compounds expressed in general formulas (58)-(64).

(58) $Ha(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ (Ha represents halogen atom such as
30 chlorine, bromine, iodine, or fluorine; n is an integer and is preferably from

1 to 24)

(59) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{NCO})_3$ (n is an integer and is preferably from 0 to

24)

(60) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_q\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (p and q are integers and

5 are preferably from 0 to 10)

(61) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (m is an integer and is preferably from

7 to 24)

(62) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (m is an integer and is preferably from 7

to 24)

10 (63) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{NCO})_3$ (n is an integer and is preferably from 0 to

24)

(64) $\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (n is an integer and is preferably from 0 to

24)

To be more specific, it can be any of the following compounds

15 expressed in Formulas (65)-(88).

(65) $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$

(66) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$

(67) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$

(68) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$

20 (69) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$

(70) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$

(71) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$

(72) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$

(73) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$

25 (74) $\text{CN}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$

(75) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$

(76) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

(77) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

(78) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

30 (79) $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

- (80) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
 (81) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
 (82) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
 (83) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$
 5 (84) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (85) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ (C* indicates optically active asymmetric carbon)
 (86) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$ (C* indicates optically active asymmetric carbon)
 10 (87) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
 (88) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$

The surface active agent containing a siloxane connection chain having a chlorosilyl group, an alkoxy silane group or an isocyanato silane group on its end can be either of the following compounds expressed in
 15 general formulas (89)-(90).

- (89) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
 (90) $\text{Cl}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSiCl}_3$

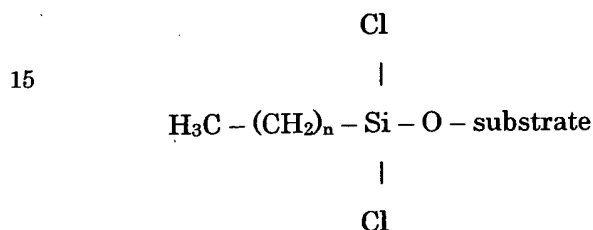
Using a mixture of plural kinds of surface active agents different in
 20 surface energy as the surface active agent for the material of the liquid crystal alignment film can control the surface energy of the alignment film.

The surface active agent is added in an organic solvent, and more preferably, in a nonaqueous organic solvent to make a chemical adsorption solution. The organic solvent used can contain an alkyl group, a
 25 fluorocarbon group, a carbon chloride group, or a siloxane group. To be more specific, it is preferable to use, as the nonaqueous solvent, hexadecane containing an alkyl group, flon containing a fluorocarbon group and/or a carbon chloride group, or hexamethyl disiloxane containing a siloxane group in order to reduce the percentage of water content, thereby obtaining a
 30 uniform monomolecular film.

This chemical adsorption solution is contacted with the surface of the substrate to make the surface active agent molecules react with the substrate surface, thereby forming a film on the substrate surface. This series of chemical reaction will be described as follows under the conditions that the surface active agent molecule is the silane-based surface active agent expressed in Formula (51) above, and the hydrophilic group in the surface of the substrate is a hydroxyl group.

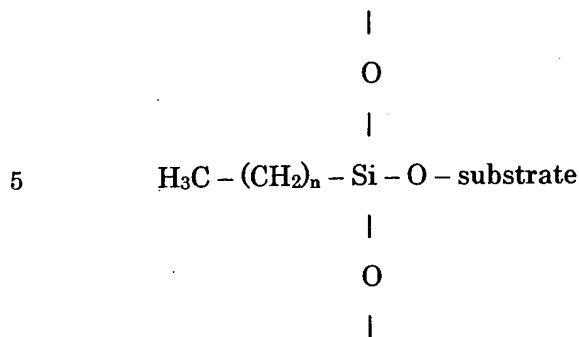
When the chemical adsorption solution is contacted with the surface of the substrate, a dehydrochlorination reaction is taken place between the chlorosilyl groups and the hydroxyl groups, fixing the surface active molecule onto the surface of the substrate through the intermediary of siloxane bond as shown in Formula (91).

(91)



After the substrate is taken out from the solution and exposed in the air containing water, a dehydrochlorination reaction is taken place between the surface active molecules chemically adsorbed on the substrate surface and the water in the air, thereby causing siloxane bond as shown in Formula (92).

(92)



10 The film formed in these processes is a chemical adsorption monomolecular film composed of a molecule group, one end of which is fixed on the surface of the substrate, and the molecule group is excellent in exfoliation resistance because it is bonded to the substrate through the intermediary of siloxane bond, and the monomolecules are bonded to each
15 other.

As a method for contacting the adsorption film with the substrate, the substrate can be soaked in the adsorption solution. When it is desired to form the film selectively, the adsorption solution can be printed on the surface of the substrate in a desired pattern by using a printer, or the
20 surface of the substrate can be selectively coated with a resist beforehand and then the resist can be removed after the chemical adsorption process is applied on the entire surface. In this case, it is preferable to use a resist which can be dissolved in an organic solvent because the chemically adsorbed film does not exfoliate in an organic solvent.

25 After the surface active agent molecules are fixed by contacting the substrate with the adsorption solution, the substrate is cleansed with an organic solution and then preferably drained by being set upright in a desired direction. By doing so, the surface active agent molecules fixed on the substrate are aligned in the drainage direction of the solvent, thereby
30 improving the alignment of the liquid crystal alignment film. The organic

solvent used for cleansing can be any kind as long as it contains no water and can dissolve a surface active agent; a nonaqueous solvent containing an alkyl group, a fluorocarbon group, a carbon chloride group, a siloxane group, or the like can be used preferably. Although there is no particular
5 restraint on the type used, to be more specific, it is possible to use n-hexane, Freon 113, chloroform, hexamethylene diamine, etc.

The surface active agent molecules fixed on the substrate can be realigned in a polarized direction by being exposed via a polarizer film. In this case, in order to align the direction of the realigned molecules, it is
10 better to shift the polarizing direction slightly, and more preferably over several degrees, from the aligning direction before the realignment than to make these directions cross each other at exact right angles. In this case, the polarizing direction can be arranged to be parallel with the aligning
15 directions at exact right angles may cause the individual molecules to align in two different directions. When it is desired to change the aligning direction selectively, the process of exposing a desired mask laid on the polarizing plate can be repeated several times. This method facilitates the
20 production of a multi-domain liquid crystal alignment film like a monomolecular film having different aligning directions in the form of a pattern.

Figure 25 shows an embodiment of a third liquid crystal display device of the present invention. This liquid crystal display is composed of a first substrate 223 having a first electrode group 221 arranged in the form
25 of matrix and a transistor group 222 for driving the electrodes, and a second substrate 226 having a second electrode 225 and a color filter group 224. These substrates are arranged to face the first electrode group 221 with the color filter group 224 and are fixed with the spacer 228 and an adhesive agent 229. Of the surfaces of the first and second substrates 223 and 226
30 facing each other, the surfaces including the regions where the electrodes,

thin film transistors, and color filter are formed are covered with liquid crystal alignment films 227 of the present invention. The liquid crystal alignment films 227 coat the electrodes and other components, and sandwich liquid crystal 230. On both sides of the panel composed of the substrates 223 and 226, polarizing plates 231 and 232 are arranged to sandwich the panel. While a backlight 233 is applied onto the entire surface from the first substrate side of the device thus structured, each transistor is driven by using video signals so as to display images in the direction of arrow A.

10 In this liquid crystal display device, the aligning direction of the liquid crystal 230 is controlled to be in the direction of rubbing. The pre-tilt angle of the liquid crystal 230 is controlled by the critical surface energy of the liquid crystal alignment film.

A fourth liquid crystal alignment film of the present invention, which is a film like a monomolecular film formed on the surface of the substrate on which desired electrodes are provided, is characterized in that its surface is rubbed. In other words, in the third liquid crystal alignment film, rubbing is applied to the surface of the substrate prior to the process of forming the film constituting the liquid crystal alignment film. In the fourth liquid crystal alignment film, on the other hand, after the process of forming the film constituting the liquid crystal alignment film, rubbing is applied to the surface of the film.

The fourth liquid crystal alignment film can be made from substantially the same material and by the same method as the third liquid crystal alignment film of the present invention. To explain briefly, as the material for forming the liquid crystal alignment film, it is possible to use a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or a part of the carbon chain or the siloxane connection chain. The film can be formed by

preparing a chemical adsorption solution from such a surface active agent, contacting the solution with the substrate to cause a chemical reaction between the surface active agent molecules in the solution and the surface of the substrate, and fixing the surface active agent molecules to the substrate surface. After the surface active agent molecules are fixed by contacting the substrate with the adsorption solution, the substrate is cleansed with an organic solution and then drained preferably by being set upright in a desired direction.

As described above, the surface active agent molecules fixed to the substrate and then cleansed with the organic solvent are aligned in the drainage direction of the organic solvent used for cleansing. In the fourth liquid crystal alignment film, as the result of the process of rubbing the surface of the surface active agent film, the surface active agent molecules are aligned in the rubbing direction. In addition, similar to the third liquid crystal alignment film, the surface active agent molecules fixed on the substrate can be realigned by being exposed via a polarizer film. The rubbing can be done with the use of a conventional rubbing cloth.

Figure 34 shows an embodiment of a fourth liquid crystal display device of the present invention. This liquid crystal display device has substantially the same structure as the third liquid crystal display device of the present invention except that liquid crystal alignment films 327 are the fourth liquid crystal alignment film of the present invention. In this liquid crystal display device, the aligning direction of the liquid crystal 330 is controlled to the direction of rubbing. The pre-tilt angle of the liquid crystal 330 is controlled by the critical surface energy of the liquid crystal alignment film.

(EMBODIMENT 1)

First of all, a translucent substrate suitable for an exposure mask was prepared in the following embodiment.

As shown in Figure 7, a surface 11 of an acrylic transparent substrate 12 ultrasonic-cleansed with a cleansing agent was subjected to a rubbing treatment in a manner that the substrate surface was rubbed in one direction at a pushing-in depth of 0.4 mm and at a rate of 500 m/min. with the use of a nylon cloth 13 (16 to 20 μm in fiber diameter and 3 mm in fiber length) which is higher in hardness than the acrylic substrate. The surface of the substrate was observed under a scanning electron microscope to find that numerous projections and depressions were formed and aligned nearly in the same direction, and that the widths and depths of the depressive portions (trenches) were mostly in the range of 0.01 to 0.5 μm . Nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co. Inc.) was applied on the surface of the transparent exposure mask thus produced to find that the liquid crystal is clearly aligned in the rubbing direction, and that the surface with the projections and depressions has the function of aligning liquid crystal.

A polycarbonate plate was used as the substrate in place of the acrylic plate and rubbed with a rubbing cloth for forming a liquid crystal alignment film in the same manner as above, which resulted in the production of a translucent substrate (exposure mask) provided with numerous projections and depressions of 0.01 to 0.5 μm which were aligned nearly in the same direction and had the function of aligning liquid crystal.

For comparison, another translucent substrate was produced in the same manner as above except that the nylon cloth was replaced by a scotch sponge (Sumitomo 3M Ltd.). As a result, numerous projections and depressions were successfully formed and aligned nearly in the same direction on the surface, but light transmittance was deteriorated. The trenches formed on the surface had widths and depths almost in the range of 1 to 10 μm . The nematic liquid crystal was applied on the surface of the substrate to find that the liquid crystal was partly aligned in small trench portions of 0.5 μm or less formed by trenches being partially overlapped,

and the liquid crystal was hardly aligned in the other regions of the surface.

For another comparison, in the aforementioned embodiment using the nylon cloth, projections and depressions were produced in the same manner except that the amount of pushing-in depth was set at 0.05 mm to
5 find that the acrylic substrate did not lose transparency at all, and that a few trenches were formed sparsely on the surface nearly in the same direction. The widths and depths of these trenches were almost 0.001 to 0.01 μm (1 to 10 nm). It was attempted to apply the nematic liquid crystal onto the surface of the substrate only to find that the liquid crystal was
10 aligned sparsely in the rubbing direction.

(EMBODIMENT 2)

Another translucent substrate suitable for an exposure mask was prepared in the following embodiment.

15 A resist film was formed by applying PDUR-P-14 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) as thick as 0.5 μm onto the surface of an A4 highly permeable glass substrate ultrasonic-cleansed with a cleansing agent. As shown in Figure 8, the entire surface of the resist film 16 was exposed by repeating a step-and-repeat exposure (100 mJ/cm^2) by an KrF excimer laser exposing
20 device with the use of a 5 cm \times 5 cm chrome mask 18 having a 0.4 μm -wide black and white pattern. In this exposure, the mask was positioned so that joints were overlapped each other by several millimeters. After this, development was conducted with a developing solution NMD3 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) and rinsed with pure water to obtain a translucent
25 substrate (exposure mask) composed of a glass plate 15 and a resist thin film 17 formed thereon, which is provided with projections and depressions capable of diffracting light and having 0.4 μm -wide trenches (that is, 1250/mm diffraction grating) as shown in Figure 9. It was found out that when the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co.
30 Inc.) was applied on the surface of the substrate, the liquid crystal was

properly aligned along the lines of the pattern. On the joint regions, the liquid crystal was aligned in the same manner.

The same experiment was repeated except that the pattern pitch of the chrome mask transcribed onto the resist film was changed, and results shown in Figure 10 were obtained. As apparent from Figure 10, it has been found out that when trenches having widths and depths not larger than 0.5 μm were formed in the same direction, the obtained surface was shaped to have an excellent power to control the alignment of the liquid crystal. When trenches not larger than 0.01 μm were formed by rubbing, the alignment of the liquid crystal was observed; however it was hard to form these trenches uniformly across the entire surface of the substrate, indicating to have no practical capability. In Figure 10, symbol T indicates the sample temperature when the alignment film is evaluated.

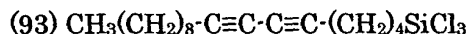
The same experiment was conducted with the use of various kinds of substrate materials, and it has been found out that borosilicate glass, quartz glass, polycarbonate resin, acrylic resin, and the like can be used as the substrate. It has also been found out that as the exposure light source for forming a diffraction grading pattern not larger than 0.5 μm , ultraviolet rays or far ultraviolet rays can be used in place of the KrF excimer laser. The resist can be either positive type or negative type as long as the projections and depressions are minute in size.

After the development, the substrate was sputter-etched with the use of Ar gas or plasma-etched with the use of CF_4 gas to deepen the trenches. As a result, the aspect ratio of the trenches could be increased and the power to control the alignment could be improved. When the substrate was made of a glass plate or a quartz plate, the same results were obtained by chemically etching the substrate with a fluoric acid-based solution.

(EMBODIMENT 3)

With the use of the exposure mask prepared in Embodiment 1, a liquid crystal alignment film was formed on the surface of a substrate.

A glass substrate (containing numerous hydroxyl groups on its surface) provided with a transparent electrode thereon was prepared and
5 cleansed well to remove grease therefrom. In a yellow room (in which photosensitive materials to be exposed to ultraviolet rays are treated), the silane-based surface active agent expressed in Chemical Formula (93) below was mixed with CH_3SiCl_3 in the proportion of 1:2 in mole, and the obtained
10 mixture was dissolved in a nonaqueous solvent at a concentration of about 1% by weight to produce a chemical adsorption solution. As the nonaqueous solvent, a well dehydrated hexadecane was used.



As shown in Figure 5, the glass substrate 1 was soaked for an hour or so in the chemical adsorption solution 2 under the dried atmosphere (a
15 relative humidity of not higher than 30%). The glass substrate 1 was taken out from the chemical adsorption solution 2, cleansed with n-hexane 3 which is a well dehydrated nonaqueous solution, taken out from the cleansing solution while setting it perpendicularly, and drained in this
20 condition. As the result of these processes, an about 2 nm-thick chemical adsorption film was formed. The adsorption solution can be applied to the substrate instead of soaking the substrate in the solution.

This chemical adsorption film is a chemical adsorption monomolecular film formed as a result of a dehydrochlorination reaction taken place between the chlorosilane groups contained in the
25 chlorosilane-based surface active agent expressed in Chemical Formula (93) above and in CH_3SiCl_3 and the hydroxyl groups in the surface of the glass substrate. The linear hydrocarbon groups contained in this monomolecular film are primarily aligned in the drainage direction of the nonaqueous solvent in the same manner as in Figure 3.

30 Later, as shown in Figure 11, an exposure mask 7 similar to the

mask produced in Embodiment 1 was arranged close to the substrate in a manner that the substrate raising direction 5 and the rubbing direction 6 cross each other at nearly right angles but not exact right angles, and exposed to 365 nm ultraviolet rays (UV light 8) at an intensity of 200 mJ/cm², thereby transferring the pattern of the rubbing mask onto the monomolecular film.

The surface of the monomolecular film thus formed was observed under an AFM (inter-atomic force scanning microscopy) to find that numerous projections and depressions aligned nearly in the same direction with a width of 0.01 to 0.5 μ m and a depth of a molecular level are formed along the rubbing direction 6 of the mask as shown in Figure 12.

In the exposure process with the exposure mask 7, the angle between the substrate raising direction 5 and the rubbing direction 6 was changed variously to find out that projections and depressions extending nearly in the same direction can be formed unless these directions do not cross each other at exact right angles.

The two substrates were used and combined to make chemical adsorption monomolecular films face each other, and a liquid crystal cell with a 20 μ m gap was assembled to provide anti parallel alignment. Then, the nematic liquid crystal was injected and the alignment condition was checked. The injected liquid crystal molecules had a pre-tilt angle of about 73° with respect to the surface of the substrate, and almost aligned along the rubbing pattern of the chemically adsorbed monomolecular film.

The exposure process with a desired mask laid on the exposure mask can be repeated several times so as to facilitate the production of a liquid crystal alignment film (that is, an alignment film for multi-domain alignment) like a monomolecular film having different aligning directions in the form of a pattern.

(EMBODIMENT 4)

A liquid crystal display device was prepared by using the liquid crystal alignment film produced in Embodiment 3.

First of all, in the same manner as shown in Figure 13, a liquid crystal alignment film like a monomolecular film was produced in the same manner as in Embodiment 3 and arranged on each of a first substrate having a first electrode group arranged like a matrix and a transistor group for driving the electrodes, and a second substrate having a color filter group and a second electrode arranged to face the first electrode group.

Then, the first and second substrates were positioned to face the electrodes each other and then fixed with a gap of about 5 μm therebetween using a spacer and an adhesive agent. After the TN liquid crystal was injected into the first and second substrates, polarizing plates were assembled to complete the display device.

While a backlight was applied onto the entire surface, each transistor was driven by using video signals so as to display images in the direction of arrow A.

A TN-type liquid crystal display device can be provided by forming the above-mentioned film as an alignment film on each surface of the substrates having two opposing electrodes. Other than the TN-type liquid crystal display device, the method of the present embodiment has been found to be able to be applied to an IPS (in-plane switching) type liquid crystal display device where opposing electrodes are formed on the surface of one of the substrates.

25 (EMBODIMENT 5)

In the light irradiating process in Embodiment 3, the exposure process in which a mask having pixels each divided into four parts like a checkered pattern was laid on the above-mentioned exposure mask was twice conducted while changing the direction of the trench-like pattern. As a result, within the same pixel, four portions different in aligning direction

could be made in a pattern form. Using a substrate provided with this alignment film could greatly improve the viewing angle of the liquid crystal display device.

5 (EMBODIMENT 6)

Another liquid crystal alignment film was formed on the surface of a substrate with the use of the exposure mask produced in Embodiment 2.

A borosilicate glass substrate having a transparent electrode thereon was prepared and well cleaned to remove grease therefrom in advance. Next, a photosensitive polyimide resin (Photoneece manufactured by Toray Industries, Inc.) was applied to produce a 0.1 μm thick film. Then, as shown in Figure 14, ultraviolet rays 107 of 365 nm were irradiated with about 500 mJ/cm^2 to contact-expose the film 104 formed on the glass substrate 101 via the exposure mask 15 produced in the same manner as in Embodiment 2. After development and rinse were conducted with the use of a special developing solution and a special rinse solution, the mask pattern for the exposure mask 15 was transferred onto a polyimide resin film. As shown in Figure 15, numerous stripe projections and depressions parallel to each other were formed on the surface of the polyimide resin film 104' thus produced. The pitch (cycle) of the projections and depressions was about 0.8 μm (about 0.4 μm as the width of each projective portion and depressive portion) and its depth was about 0.05 μm .

It has been found out that when nematic liquid crystal was applied on the surface of the substrate, the liquid crystal aligned along the pattern. Two substrates of this state were used and combined to make alignment films face each other, and a liquid crystal cell with a 20 μm gap was assembled to provide anti parallel alignment. Then, the nematic liquid crystal was injected and the alignment condition was checked. The injected liquid crystal molecules had a pre-tilt angle of about 5° with respect to the substrate along the stripe projections and depressions.

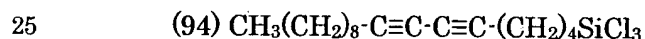
Thus, it has been found out that when exposure and development are conducted by using a photosensitive polymer as the material for the film via the mask having a stripe projections-and-depressions pattern which has been confirmed to align liquid crystal, this pattern is transferred onto the surface of the film, thereby producing a liquid crystal alignment film.

It has been found out that when a resin with no photosensitivity is used, if far ultraviolet rays of 248 nm are exposed for 10 to 100 times longer hours with the use of a KrF excimer laser, a partial decomposition or polymerization is caused on the surface of the resin, and as a result, similar minute projections and depressions are formed, providing a film that exhibits a similar aligning function.

(EMBODIMENT 7)

With the use of the exposure mask prepared in Embodiment 2, another liquid crystal alignment film was formed on the surface of a substrate.

A glass substrate (containing numerous hydroxyl groups on its surface) provided with a transparent electrode thereon was prepared and cleansed well to remove grease therefrom. In a yellow room, the silane-based surface active agent expressed in Chemical Formula (94) below was mixed with CH_3SiCl_3 in the proportion of 1:2 in mole, and the obtained mixture was dissolved at a concentration of about 1% by weight in a nonaqueous solvent to produce a chemical adsorption solution. As the nonaqueous solvent, a well dehydrated hexadecane was used.



Under the dried atmosphere (a relative humidity of not higher than 30%), the glass substrate was soaked for one hour or so in this chemical adsorption solution. The glass substrate was taken out from the chemical adsorption solution to form a chemical adsorption polymer film containing surface active agent molecules having diacetylene groups on the surface of

the glass substrate. Then, in the same manner as in Embodiment 6, the chemical adsorption polymer film was exposed, developed, and rinsed so as to produce a film having the power to control the alignment of liquid crystal as in Embodiment 6.

5

(EMBODIMENT 8)

A liquid crystal display device was prepared by using the liquid crystal alignment film produced in Embodiment 6.

10 First of all, in the same manner as shown in Figure 16, a liquid crystal alignment film was produced in the same manner as in Embodiment 6 and arranged on each of a first substrate having a first electrode group arranged like a matrix and a transistor group for driving the electrodes, and a second substrate having a color filter group and a second electrode arranged to face the first electrode group.

15 Then, the first and second substrates were positioned to face the electrodes each other and then fixed with a gap of about 5 μm therebetween using a spacer and an adhesive agent. After the TN liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co. Inc.) was injected into the first and second substrates, polarizing plates were assembled to complete the display device.

20 In this device, while a backlight was applied onto the entire surface, each transistor was driven by using video signals so as to display images in the direction of arrow A.

25 A TN-type liquid crystal display device can be provided by forming the above-mentioned film as an alignment film on each surface of the substrates having two opposing electrodes. Other than the TN-type liquid crystal display device, the method of the present embodiment has been found to be able to be applied to an IPS (in-plane switching) type liquid crystal display device where opposing electrodes are formed on the surface of one of the substrates.

30

(EMBODIMENT 9)

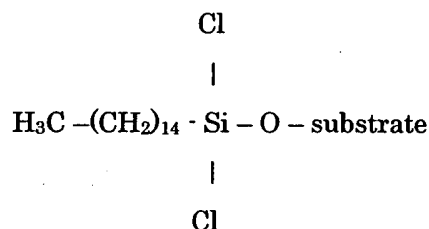
In the light irradiating process in Embodiment 6, the exposure process in which a mask having pixels each divided into four parts like a
5 checked pattern was laid on the above-mentioned exposure mask was twice conducted while changing the direction of the trench-like pattern. As a result, within the same pixel, four portions different in aligning direction could be made in a pattern form. Using a substrate provided with this alignment film could greatly improve the viewing angle of the liquid crystal
10 display device.

(EMBODIMENT 10)

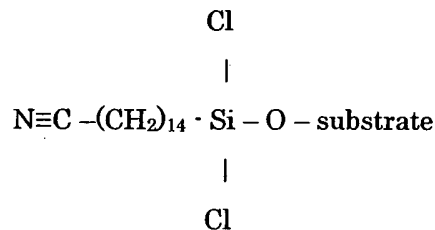
A glass substrate 201 (containing numerous hydroxyl groups on its surface) having a transparent electrode thereon was prepared and well
15 cleansed to remove grease therefrom in advance. Then, a SiO₂ protection film of 0.1 μm thick was formed by sol-gel, and hardened with heat. After this, rubbing was applied to the surface in a desired aligning direction at a pushing-in depth of 0.3 mm and a rate of 80 m/min. with the use of a rubbing cloth made from rayon used in general liquid crystal display device
20 manufacturing factories. A chemical adsorption solution was prepared by dissolving a silane-based surface active agent containing a linear hydrocarbon group having one functional group on the end for controlling the surface energy of the film and also containing Si (hereinafter referred to as a chemical adsorption compound), CH₃(CH₂)₁₄SiCl₃, and NC(CH₂)₁₄SiCl₃
25 (used at a mole ratio of 1:1) at a concentration of about 1 wt% into a nonaqueous solvent. As the nonaqueous solvent, a well dehydrated hexadecane was used. The solution thus prepared was referred to as an adsorption solution 202, in which the substrate 201 was soaked (could be applied, instead) for an hour or so under the dried atmosphere (a relative
30 humidity of not higher than 30%)(Figure 17). The glass substrate was

taken out from the adsorption solution, cleansed with n-hexane 203, which was a well dehydrated nonaqueous solution, taken out from the cleansing solution while setting it upright in a desired direction (drainage direction), and drained in this condition to be exposed in the air containing water. As the result of these processes, a dehydrochlorination reaction was taken place between SiCl groups in the chlorosilane-based surface active agent and the hydroxyl groups in the surface of the substrate, thereby producing the bonds expressed in Formulas (95) and (96) below. Furthermore, a reaction with water in the air resulted in the bonds expressed in Formulas (97) and (98) below.

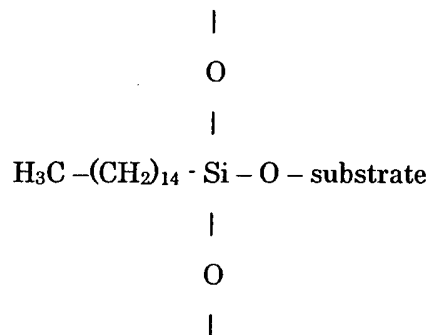
(95)



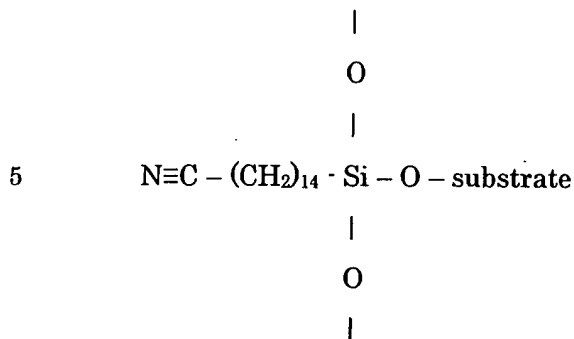
(96)



(97)



(98)



10 As a result of these processes, a chemical adsorption monomolecular
film 204 obtained by the reaction of the chlorosilane-based surface active
agent was formed like a monomolecular film of about 1.5 nm thick in the
state of being chemically bonded through the intermediary of siloxane
covalent bond in the regions of the previously rubbed substrate surface
15 where hydroxyl groups were formerly contained. The critical surface
energy of the chemical absorption film was about 27 mN/m. The linear
hydrocarbon groups in the monomolecular film were aligned in the direction
opposite to the draining and raising direction, that is, in the drainage
direction.

20 Furthermore, two substrates of this state were used and combined to
make chemical adsorption films face each other, and a liquid crystal cell
with a 20-micron gap was assembled to provide anti parallel alignment.
Then, the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co.
Inc.) was injected and the alignment condition was checked. The injected
25 liquid crystal molecules were aligned not along the adsorption molecules
aligned preliminarily by cleansing and raising, but along the rubbing
direction. The pre-tilt angle which depended on the surface energy of the
chemically adsorbed molecules, was at about 65° with respect to the
substrate, exhibiting approximate alignment (Figure 19).

30 When the composition of $CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$ and $NC(CH_2)_{14}SiCl_3$ were

changed in 1:0 to 0:1 (preferably 10:1 to 1:50), the critical surface energy changed from 20 mN/m to 29 mN/m, and only their pre-tilt angles were arbitrarily controlled within the range of 90° to 40° while the aligning direction was controlled by the rubbing direction. When a
5 fluorine-containing surface active agent such as $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ was continuously added as the chemical adsorption compound, the critical surface energy could be reduced to 15 mN/m.

In this rubbing treatment, the previously formed SiO_2 protection film higher in hardness than a generally used polyimide resin was rubbed,
10 so little damage was caused. The reason for the aligning direction depending on the rubbing direction was considered that the monomolecular film was too thin to mitigate the molecular level projections and depressions of the underlying protection film formed by rubbing, in other words, the effect of rubbing reached the surface of the monomolecular film to
15 determine the aligning direction. On the other hand, the reason for the pre-tilt angles being depended on the type of the monomolecular film formed was considered that the surface energy differed depending on the type of the monomolecular film.

The present embodiment used a silane-based surface active agent
20 which was different in the critical surface energy of an obtained film from and was equal in carbon chain length as $-(\text{CH}_2)_{14}-$; however, the power to control the alignment of the pre-tilt angle could be increased by adding a surface active agent different in carbon chain length (for example, $-(\text{CH}_2)_n-$ wherein n is an integer in the range of 1 to 30).

25 On the other hand, two substrates of this state treated in the same manner were used, and a polarizing plate (HNP'B) 206 (manufactured by Polaroid Corporation) was piled up on each of the substrates and set so as to turn a polarizing direction 213 to the direction almost orthogonal to the draining and raising direction 205, and light 207 of 365 nm (i rays) of a 500
30 W extra-high pressure mercury lamp (3.6 mW/cm^2 after the transmission of

the polarizer film) was irradiated for 950mJ (Figure 20).

Furthermore, two substrates of this state were used and combined to face the chemical adsorption films each other, and a liquid crystal cell with a 20-micron gap was assembled to align irradiated regions to be anti parallel. Then, the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co. Inc.) was injected and the alignment condition was checked to find that the injected liquid crystal molecules in the regions not irradiated were aligned along the rubbing direction and the molecules in the regions irradiated were aligned along the polarizing direction.

The aligning direction of the linear carbon chains in the chemical adsorption monomolecular film 204' in the irradiated regions was examined to find that the critical surface energy and the tilt angle did not change, respectively, but the aligning direction 208 was changed to be almost parallel to the polarizing direction 213 different from the draining direction, and variations in alignment were improved than in the state after draining and raising of the substrate (Figures 21 and 22). In the drawing, 209 represents a transparent electrode.

In the embodiment, as the light for exposure, light of 365 nm, which is i-rays of an extra-high pressure mercury lamp, was used; instead, it was possible to use light of 248 nm obtained by a KrF excimer laser, 436 nm, 405 nm, or 254 nm depending on the degree of light adsorption of the film material. Above all, light of 248 nm or 254 nm provided high alignment efficiency because they are easily adsorbed in most substances.

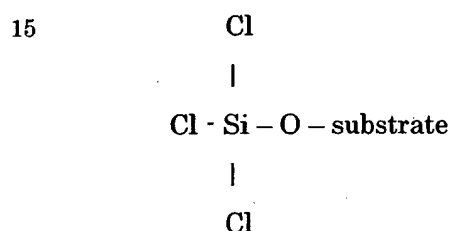
(EMBODIMENT 11)

In Embodiment 10, after the rubbing process and before the process of chemically adsorbing surface active agent molecules containing carbon chains or siloxane connection chains, an adsorption solution was prepared by dissolving a compound containing plural chlorosilyl groups and soaked in a dry atmosphere. Then, a dehydrochlorination reaction was taken place

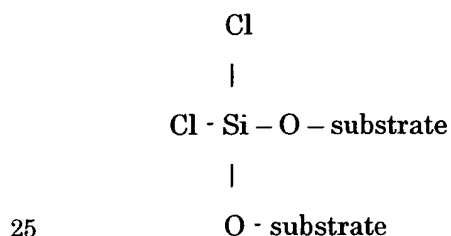
between the hydroxyl groups contained in the surface of the substrate and the chlorosilyl groups contained in the compound with plural chlorosilyl groups. After this, the solution was further reacted with water, and the remaining chlorosilyl groups were changed into hydroxyl groups, and a chemical adsorption film containing numerous hydroxyl groups was formed on the surface.

For example, when an adsorption solution is prepared by dissolving SiCl_4 used as the silyl compound containing plural chloro groups into *n*-octane, and the substrate is soaked therein in a dry atmosphere, a dehydrochlorination reaction is caused on the interface because the surface contains $-\text{OH}$ groups so as to produce Chemical Formulas (99) and/or (100) where chlorosilane molecules 211 are fixed on the surface of the substrate through the intermediary of $-\text{SiO}-$ bond.

(99)



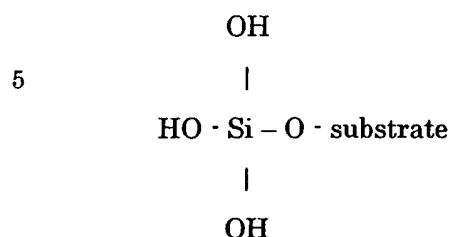
(100)



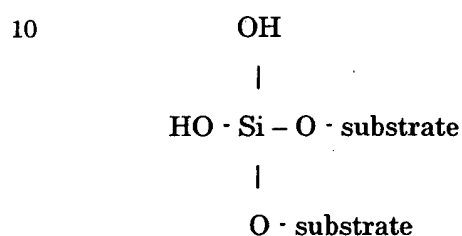
Later, when it was cleansed with a nonaqueous solvent such as chloroform, excess SiCl_4 molecules that were not reacted with the substrate were removed (Figure 23). When the substrate was taken out in the air and reacted with water, a siloxane monomolecular adsorption film 212

containing numerous SiO bonds expressed in Formulas (101) and/or (102) was obtained on the surface (Figure 24).

(101)



(102)



In this case, when the process of cleansing with a nonaqueous solvent such as chloroform was omitted, a polysiloxane chemical adsorption film of only 10 nm thick was formed.

The siloxane monomolecular film 212 formed in this case was completely bonded to the substrate through the intermediary of the chemical bond of $-\text{SiO}-$, so it never exfoliated. The obtained monomolecular film included numerous SiOH bonds on the surface, which were about 2 to 3 times as many as the $-\text{OH}$ groups originally contained. The processing unit of this state had extremely high hydrophilicity.

In this state, when a chemical adsorption process was conducted by using the surface active agent of the same kind as used in Embodiment 10, a chemical adsorption monomolecular film containing carbon chains obtained by the reaction with the surface active agent of the same kind as in Figure 19 was formed with a thickness of about 1.5 nm while chemically bonded through the intermediary of siloxane covalent bonds via the siloxane

monomolecular film 212. At this moment, the adsorption sites (OH groups in this case) on the surface of the substrate prior to the adsorption of the surface active agent was about two or three times more than in Embodiment 10, so that the density of the adsorption molecules could be
5 larger than in Embodiment 10. The processing unit became lipophilic. The molecules in the chemical adsorption film differed in density, but were aligned in the direction opposite to the draining and raising direction, that is, in the drainage direction. The critical surface energy in this case was 28 mN/m.

10 Two substrates of this state were used and combined to face the chemical adsorption films each other, and a liquid crystal cell with a 20-micron gap was assembled to provide anti parallel alignment. Then, the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co. Inc.) was injected and the alignment condition was checked to find that the injected
15 liquid crystal molecules were aligned along the rubbing direction and had a pre-tilt angle of about 46° with respect to the substrate.

Furthermore, other drained substrates were used, and a polarizing plate was piled on each of the substrates and set so as to turn a polarizing direction to the direction almost orthogonal to the draining and raising
20 direction, and light of 248 nm of a KrF excimer laser was irradiated for 800 mJ on half of the surface. Later, the aligning direction of the linear carbon chains in the chemical adsorption monomolecular film was examined to find that the aligning direction was changed to the direction almost orthogonal to the draining and raising direction, and variations in the alignment were
25 improved. In the regions not irradiated, the aligning direction of the linear carbon chains did not change after the irradiation.

Two substrates of this state were used and combined to face the chemical adsorption films each other, and a liquid crystal cell with a 20-micron gap was assembled to align the irradiated regions to be anti
30 parallel. Then, the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by

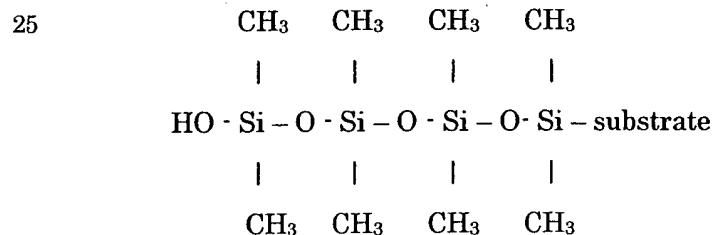
Merck & Co. Inc.) was injected and the alignment condition was checked to find that the aligning direction in the non-irradiated regions remained parallel to the rubbing direction, whereas in the irradiated regions, the injected liquid crystal molecules were aligned along the polarizing direction at a pre-tilt angle of about 45° with respect to the substrate.

(EMBODIMENT 12)

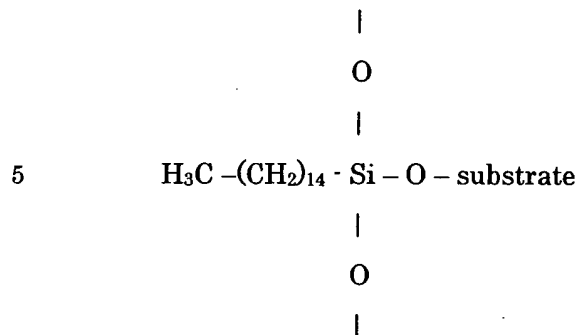
In Embodiment 10, when $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ were used as the chemical adsorption material by mixing them in 1:0 to 0:1 in place of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ and $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$, the critical surface energy could be controlled in the range of 35 to 21 mN/m, depending on the mixture ratio. Then the cell was assembled and liquid crystal of the same kind was injected, thereby making the aligning direction of the liquid crystal be parallel to the rubbing direction and the pre-tilt angle be controlled within the range of 5° to 90°.

When a film was formed by mixing $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ containing linear siloxane connection chains and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ containing linear hydrocarbon chains in a desired ratio, a chemical adsorption monomolecular film containing the molecules shown in Formula (103) and (104) in accordance with the mixture ratio was obtained on the surface of the film.

(103)



(104)



10 (EMBODIMENT 13)

In Embodiment 10, $HOOC(CH_2)_{16}Si(OCH_3)_3$ and $Br(CH_2)_8Si(OCH_3)_3$ were used as the chemical adsorption material by mixing them in 1:0 to 0:1 in place of $CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$ and $NC(CH_3)_2(CH_2)_{14}SiCl_3$, and the mixture was flown back for 2 hours at 100°C during chemical adsorption. Also in this case, the critical surface energy could be controlled in the range of 56 and 31 mN/m in accordance with the mixture ratio.

When liquid crystal of the same kind was injected after the cell was assembled, the aligning direction of the liquid crystal was parallel to the rubbing direction, and the pre-tilt angle was controlled in the range of 0 to 28 degrees.

(EMBODIMENT 14)

In Embodiment 10, $CH_3CH_2C^*HCH_3CH_2OCO(CH_2)_{10}SiCl_3$ (C^* is asymmetric carbon) and CH_3SiCl_3 were used as the chemical adsorption material by mixing them in 1:0 to 1:20 in place of $CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$ and $NC(CH_3)_2(CH_2)_{14}SiCl_3$ so as to form an alignment of the same kind. Also in this case, the critical surface energy could be controlled in the range of 36 and 41 mN/m in accordance with the mixture ratio. When liquid crystal of the same kind was injected after the cell was assembled, the aligning direction of the liquid crystal was parallel to the rubbing direction, and the

pre-tilt angle was controlled in the range of 3 to 0.1 degrees.

(EMBODIMENT 15)

5 A liquid crystal display device was actually prepared by using the above-described liquid crystal alignment film.

10 First of all, as shown in Figure 25, a first substrate 223 having a first electrode group 221 arranged like a matrix and a transistor group 222 for driving the electrodes, and a second substrate 226 having a color filter group 224 and a second electrode 225 arranged to face the first electrode group were prepared. According to the same procedure as in Embodiment 14, the processes of the formation of the protection film, rubbing, chemical adsorption, drainage of cleansing solution were conducted, thereby producing a chemical adsorption monomolecular film having a critical surface energy of 37 mN/m.

15 Later, the first and second substrates 223 and 226 were positioned to face the electrodes each other and then fixed with a gap of about 5 microns therebetween using a spacer 228 and an adhesive agent 229. After the TN liquid crystal 230 was injected into the first and second substrates, polarizing plates 231, 232 were assembled to complete the display device. 20 The pre-tilt angle of the liquid crystal injected in this case was 3 degrees. The aligning direction of the liquid crystal was parallel to the rubbing, that is, the liquid crystal was aligned parallel to the electrode pattern.

25 In this device, while a backlight 233 was applied onto the entire surface, each transistor was driven by using video signals so as to display images in the direction of arrow A.

(EMBODIMENT 16)

30 In Embodiment 15, after the cleansing, draining, and raising processes, a mask having pixels each divided into four parts like a checkered pattern was laid on the polarizing plate, and the same irradiation

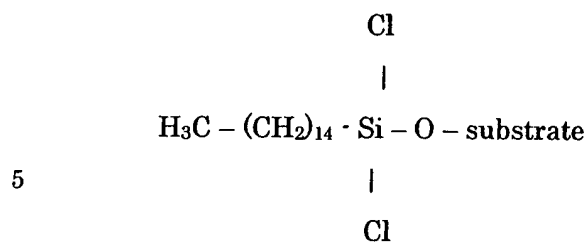
as in Embodiment 11 was conducted once. As a result, within the same pixel, four portions different in aligning direction could be made in a mosaic pattern form. Using a substrate provided with this alignment film could greatly improve the viewing angle of the liquid crystal display device.

5

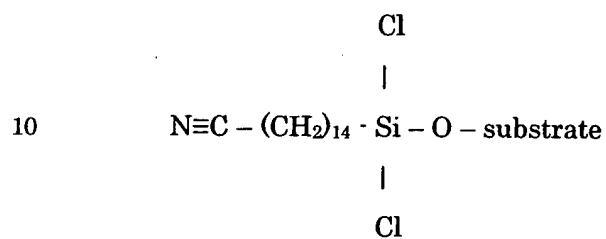
(EMBODIMENT 17)

A glass substrate 301 (containing numerous hydroxyl groups on its surface) having a transparent electrode thereon was prepared and well cleaned to remove grease therefrom in advance. A chemical adsorption
10 solution was prepared by dissolving a silane-based surface active agent containing linear hydrocarbon groups having one functional group on the end for controlling the surface energy of the film and also containing Si (hereinafter referred to as a chemical adsorption compound), that is, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ and $\text{NC}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ (used as a mixture of a mole ratio of
15 1:1) at a concentration of about 1 wt% into a nonaqueous solvent. As the nonaqueous solvent, a well dehydrated hexadecane was used. The solution thus prepared was referred to as an adsorption solution 302, in which the substrate 301 was soaked (could be applied, instead) for an hour or so under the dried atmosphere (a relative humidity of not higher than 30%)(Figure
20 26). After this, the substrate was taken out from the solution, cleaned with n-hexane 303 which is a well dehydrated nonaqueous solution, taken out from the cleansing solution while setting it upright in a desired direction, and drained to be exposed in the air containing water (Figure 27). As the result of these processes, a dehydrochlorination reaction was taken place
25 between the SiCl groups in the chlorosilane-based surface active agent and the hydroxyl groups in the surface of the substrate, thereby producing the bonds expressed in Formulas (105) and (106) below. Furthermore, a reaction with water in the air resulted in the bonds expressed in Formulas (107) and (108) below. The carbon chains of the molecules adsorbed in this
30 case were somewhat aligned in the drainage direction.

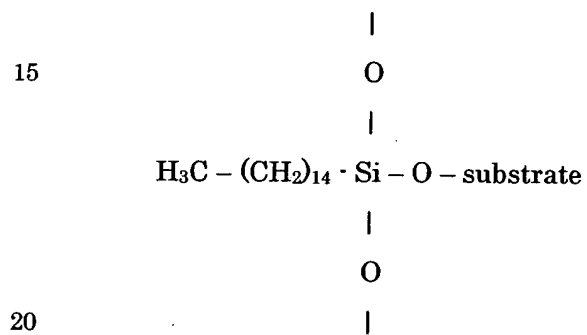
(105)



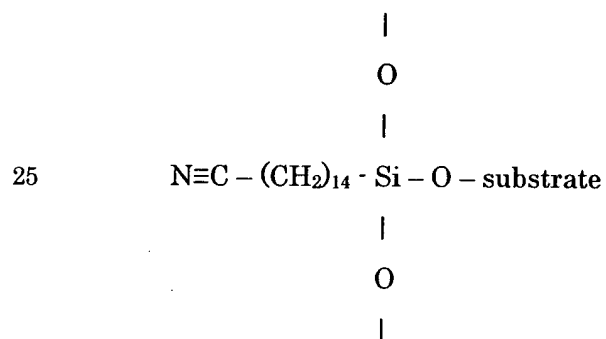
(106)



(107)



(108)



30 Next, with the use of a rubbing device with a rayon cloth set therein,

rubbing was performed at 45 degrees with respect to the raising direction under the conditions of a pushing-in depth of 0.3 mm and a rate of 5m/min.

As a result of these processes, a chemical adsorption monomolecular film 304 obtained by the reaction of the chlorosilane-based surface active agent was formed in the state of being chemically bonded through the intermediary of siloxane covalent bond in the regions on the surface of the substrate where hydroxyl groups were formerly contained, and the bonded molecules were aligned along the rubbing direction 305 and formed with a thickness of about 1.3 nm (Figure 28). The critical surface energy of the chemical adsorption film was about 25 mN/m.

Two substrates of this state were used and combined so as to face the chemical adsorption films each other, and a liquid crystal cell with a 20-micron gap was assembled to set the rubbing direction to be anti parallel. Then, the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co. Inc.) was injected and the alignment condition was checked to find that the injected liquid crystal molecules were aligned along the rubbing direction 305, that is, along the chemically adsorbed molecules at a pre-tilt angle of about 61° with respect to the substrate (Figure 28).

When the composition of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ and $\text{NC}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ were changed in 1:0 to 0:1 (preferably 10:1 to 1:50), the critical surface energy changed from 17 to 26 mN/m, and their pre-tilt angles were arbitrarily controlled within the range of 86° to 33°. When a fluorine-containing surface active agent such as $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ was continuously added as the chemical adsorption compound, the critical surface energy could be reduced to 15 mN/m. In this case, the pre-tilt angle of the liquid crystal was about 90 degrees, and when driven by applying a voltage, the liquid crystal exhibited an extremely uniform change in alignment.

As described hereinbefore, the present embodiment used a silane-based surface active agent which was different in the critical surface energy of an obtained film from and was equal in carbon chain length as

$-(\text{CH}_2)_{14}-$; however, the aligning direction can be controlled by the rubbing direction as long as the critical surface energy was the same even if a surface active agent different in carbon chain length (for example, $-(\text{CH}_2)_n-$ wherein n is an integer in the range of 1 to 30) was added. Consequently,
5 the pre-tilt angle could be controlled in the same manner by the critical surface energy of the monomolecular film.

Furthermore, two substrates of this state were used, and a polarizing plate (HNP'B) 306 (manufactured by Polaroid Corporation) was piled up on each of the substrates and set so as to turn a polarizing direction
10 313 to the direction almost orthogonal to a rubbing direction 305, and light 7 of 365 nm (i rays) of a 500 W extra-high pressure mercury lamp (3.6 mW/cm² after the transmission of the polarizer film) was irradiated for 900 mJ (Figure 29).

After this, the aligning direction of the linear carbon chains in the
15 chemical adsorption monomolecular film 304' was examined to find that the critical surface energy and the tilt angle did not change, respectively, but the aligning direction 308 was changed to be almost parallel to the polarizing direction 313, and variations in alignment were improved compared with in the preliminary alignment (Figures 30 and 31). In the
20 drawing, 309 represents a transparent electrode.

After rubbing was applied to the entire surface beforehand, a patterned mask was piled on the polarizing plate and radiated with ultraviolet rays of 365 nm for 800 to 1200 mJ energy. Consequently, the aligning direction changed only in the irradiated regions, and as a result,
25 regions different in aligning direction were formed like a pattern within the same alignment film, that is, plural sites were provided where the liquid crystal is aligned along the rubbing direction 305 and the polarizing direction 313, respectively. Furthermore, the exposure process with a desired mask laid on the polarizing mask could be repeated several times to
30 facilitate the production of a liquid crystal alignment film like a

monomolecular film having different aligning directions in the form of a pattern. In other words, a liquid crystal display device in which one pixel was multi-domain aligned could be provided.

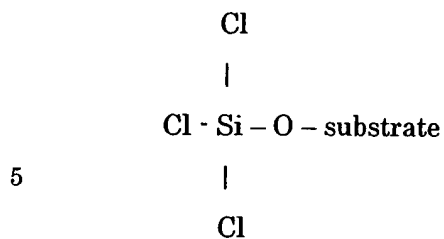
In the present embodiment, as the light for exposure, light of 365 nm, which is i-rays of an extra-high pressure mercury lamp, was used; instead, it was possible to use light of 436 nm, 405 nm, 254 nm, or 248 nm obtained by a KrF excimer laser depending on the degree of light adsorption of the film material. Above all, light of 248 nm or 254 nm provided high energy alignment efficiency because they are easily adsorbed in most substances.

(EMBODIMENT 18)

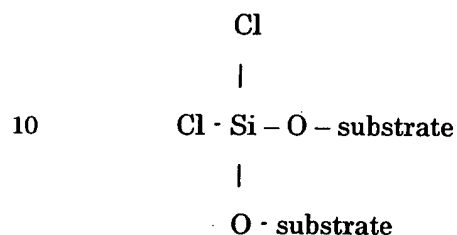
In Embodiment 17, before the process of conducting chemical adsorption of surface active agent molecules containing carbon chains or siloxane connection chains, an adsorption solution was prepared by dissolving a compound containing plural chlorosilyl groups and soaked in a dry atmosphere. Then, a dehydrochlorination reaction was taken place between the hydroxyl groups contained in the surface of the substrate and the chlorosilyl groups contained in the compound with plural chlorosilyl groups. After this, the solution was further reacted with water, and the remaining chlorosilyl groups were changed into hydroxyl groups, and SiOH bonds, that is, a chemical adsorption film containing numerous hydroxyl groups was formed on the surface.

When an adsorption solution was prepared by dissolving SiCl_4 used as the silyl compound containing plural chloro groups into n-octane, and the substrate was soaked therein in a dry atmosphere, a dehydrochlorination reaction was caused on the interface because the surface contained -OH groups so as to produce Chemical Formulas (109) and/or (110) where chlorosilane molecules 311 were fixed on the surface of the substrate through the intermediary of -SiO- bond.

(109)

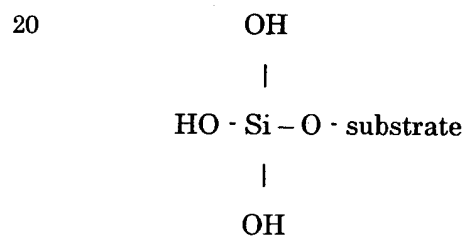


(110)

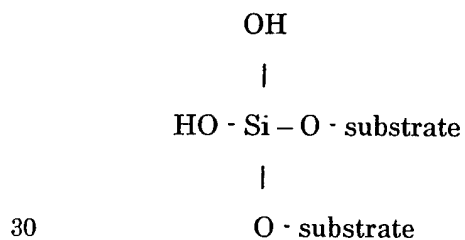


Later, when it was cleaned with a nonaqueous solvent such as chloroform, excess SiCl_4 molecules that were not reacted with the substrate were removed (Figure 32). When the substrate was taken out in the air and reacted with water, a siloxane monomolecular adsorption film 312 containing numerous SiOH bonds expressed in Formulas (111) and/or (112) was obtained on the surface (Figure 33).

(111)



(112)



In this case, when the process of cleansing with a nonaqueous solvent such as chloroform was omitted, a polysiloxane chemical adsorption film containing numerous SiOH bonds on the surface was formed.

5 The siloxane monomolecular film 312 formed in this case was completely bonded to the substrate through the chemical bond of -SiO- , so it never exfoliated. The obtained monomolecular film included numerous SiOH bonds on the surface. In particular, about 2 to 3 times more -OH groups than the initial number were produced. The processing unit of this
10 state had extremely high hydrophilicity. In this state, when a chemical adsorption process was conducted by using the surface active agent of the same kind used in Embodiment 17, a chemical adsorption monomolecular film containing carbon chains obtained through the reaction of the surface active agent of the same kind as in Figure 28 was formed with a thickness of
15 about 1.5 nm while chemically bonded through the intermediary of siloxane covalent bond via the siloxane monomolecular film 312. At this moment, the adsorption sites (OH groups in this case) on the surface of the substrate prior to the adsorption of the surface active agent was about two or three times more than in Embodiment 17, so that the density of the adsorption
20 molecules could be larger than in Embodiment 17. The processing unit became lipophilic.

The substrates of this state were used and rubbed in a manner that the rubbing direction became almost orthogonal to the raising direction. Then, the aligning direction of the linear carbon chains in the chemical
25 adsorption monomolecular film was examined to find that the tilt angle was 86° which was slightly larger than in Embodiment 17, but the aligning direction was changed to be almost parallel to the rubbing direction, and variations in alignment were improved. The critical surface energy in this case was 28 mN/m.

30 Two substrates of this state were used and combined so as to face the

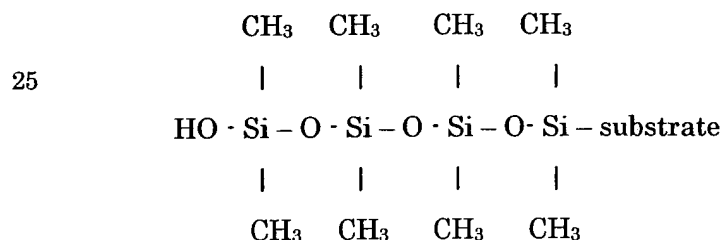
chemical adsorption films each other, and a liquid crystal cell with a 20-micron gap was assembled to make the aligning direction anti parallel. Then, the nematic liquid crystal (ZLI4792 manufactured by Merck & Co. Inc.) was injected and the alignment condition was checked to find that the injected liquid crystal molecules were aligned along the chemically adsorbed molecules with a pre-tilt angle of about 46° with respect to the substrate.

(EMBODIMENT 19)

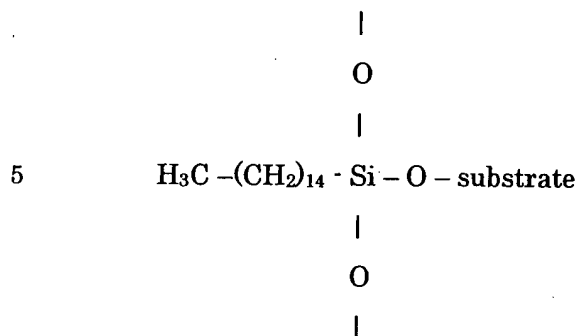
In Embodiment 17, when $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ were used as the chemical adsorption material by mixing them in 1:0 to 0:1 in place of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ and $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$, the critical surface energy could be controlled in the range of 35 to 21 mN/m in accordance with the mixture ratio. When liquid crystal of the same kind was injected after the cell was assembled, the pre-tilt angle was controlled in the range of 5 to 89 degrees.

When a film was formed by mixing $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ containing linear siloxane connection chains and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ containing linear hydrocarbon chains in a desired ratio, a chemical adsorption monomolecular film containing the molecules shown in Formula (113) and (114) in accordance with the mixture ratio was obtained on the surface of the film.

(113)



(114)



10 (EMBODIMENT 20)

In Embodiment 17, $HOOC(CH_2)_{16}Si(OCH_3)_3$ and $Br(CH_2)_8Si(OCH_3)_3$ were used as the chemical adsorption material by mixing them in 1:0 to 0:1 in place of $CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$ and $NC(CH_3)_2(CH_2)_{14}SiCl_3$, and the mixture was flown back for 2 hours at 100°C during chemical adsorption. Also in this case, the critical surface energy could be controlled in the range of 56 and 31 mN/m in accordance with the mixture ratio. When liquid crystal of the same kind was injected after the cell was assembled, the aligning direction of the liquid crystal was controlled by the rubbing direction, and the pre-tilt angle was controlled in the range of 0 to 27 degrees.

20

(EMBODIMENT 21)

In Embodiment 17, $CH_3CH_2C^*HCH_3CH_2OCO(CH_2)_{10}SiCl_3$ (C^* is asymmetric carbon) and CH_3SiCl_3 were used as the chemical adsorption material by mixing them in 1:0 to 1:20 in place of $CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$ and $NC(CH_3)_2(CH_2)_{14}SiCl_3$ so as to form an alignment film of the same kind. In this case, the critical surface energy could be controlled in the range of 36 and 41 mN/m in accordance with the mixture ratio. When liquid crystal of the same kind was injected after the cell was assembled, the aligning direction of the liquid crystal was parallel to the rubbing direction, and the pre-tilt angle was controlled in the range of 3 to 0.1 degrees.

30

(EMBODIMENT 22)

A liquid crystal display device was actually prepared by using the above-described liquid crystal alignment film.

5 First of all, as shown in Figure 34, a chemical adsorption solution prepared in the same procedure as in Embodiment 5 was applied on a first substrate 323 having a first electrode group 321 arranged like a matrix and a transistor group 322 for driving the electrodes, and on a second substrate 326 having a color filter group 324 and a second electrode 325 arranged to
10 face the first electrode group, thereby producing a chemical adsorption monomolecular film having a critical surface energy of 36 mN/m.

After this, rubbing was so applied as to be parallel to the electrode pattern under the same conditions as in Embodiment 17. As a result, a liquid crystal alignment film 327 in which linear hydrocarbon groups were
15 realigned along the electrode pattern as in Embodiment 21 and which had a critical surface energy of 37 mN/m was produced. Then, the first and second substrates 323 and 226 were positioned to face the electrodes each other and then fixed with a gap of about 5 microns therebetween using a spacer 328 and an adhesive agent 329. After the TN liquid crystal 330 was
20 injected into the first and second substrates, polarizing plates 331, 332 were assembled to complete the display device. The pre-tilt angle of the liquid crystal injected in this case was 3 degrees.

In this device, while a backlight 333 was applied onto the entire surface, each transistor was driven by using video signals so as to display
25 images in the direction of arrow A.

(EMBODIMENT 23)

After the rubbing process of Embodiment 22, the same process of exposing a mask having pixels each divided into four parts like a checkered
30 pattern laid on the polarizing plate as in Embodiment 17 was conducted

once. As a result, within the same pixel, four portions different in aligning direction could be made in a pattern form. Using a substrate provided with this alignment film could greatly improve the viewing angle of the liquid crystal display device.

5

INDUSTRIAL APPLICABILITY

As explained hereinbefore, according to the liquid crystal alignment film of the present invention, it becomes possible to maintain the uniformity of liquid crystal alignment on a panel having a large area or the substrate surface having a stepped portion, and also to provide a film having high exfoliation resistance. According to the liquid crystal display device of the present invention, using a liquid crystal alignment film of this kind as a component can prevent the uniformity of the liquid crystal alignment film from deteriorating in a panel having a large area or the substrate surface having a stepped portion, thereby maintaining the alignment of the liquid crystal.

According to a method of producing the liquid crystal alignment film of the present invention, it becomes possible to produce a liquid crystal alignment film having well maintained uniformity in an efficient and rational manner even in a panel having a large area or the substrate surface having a stepped portion. In this production method, an increased area of the panel and the stepped portion on the surface of the substrate do not basically affect the uniformity of alignment, and an increased area of the panel does not basically decrease the efficiency of the production.

Furthermore, according to the translucent substrate for exposure of the present invention, the production method of the present invention can be performed easily and efficiently, and according to the production method of the translucent substrate for exposure of the present invention, a translucent substrate for exposure can be produced extremely easily.

In addition, according to the present invention, a highly reliable

alignment film for a liquid crystal display device can be provided efficiently and rationally in which the aligning direction of the liquid crystal is controlled by the rubbing direction, and the pre-tilt angle of the liquid crystal is controlled by the surface energy of the monomolecular film-like film. When a process of exposing a patterned mask laid on a polarizing plate is conducted in the production of the liquid crystal alignment film, it becomes possible to provide plural sites in a patterned form only different in aligning direction within the alignment film of the same surface. As a result, a multi-domain liquid crystal display device in which the alignment of each pixel is divided into plural types and which was difficult in prior art rubbing only can be produced efficiently and rationally.

Using a liquid crystal alignment film of this kind has the effect of providing a liquid crystal display device which has high yield, extremely low cost, high reliability, and excellent display performance because the electrodes and the SiO₂ protection film formed on the electrodes are harder than in the prior art case where the alignment film is formed by rubbing a resin, thereby reducing the occurrence of defects and obtaining an alignment film exhibiting a desired tilt angle.

The alignment film adsorption formed is possible to take in liquid crystal having a specific surface energy, such as nematic liquid crystal or ferroelectric liquid crystal through bonding, so not only the aligning direction and the tilt angle can be controlled but also an alignment film having a high power to control alignment can be produced efficiently and rationally.

In addition, the present invention has the effect of providing a novel alignment film which is far more uniform and thinner than conventional ones and in which the aligning direction of the liquid crystal to be injected is controlled by the rubbing direction, and the pre-tilt angle is controlled by the surface energy of the monomolecular film by using the process of contacting the surface of the substrate having electrode thereon with a

chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules contained in the chemical adsorption solution and the surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; and the process of rubbing.

After the rubbing process, the process of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted several times so as to provide patterned plural sites different in aligning direction only within the alignment film in the same surface. As a result, a multi-domain liquid crystal display device in which the alignment of each pixel is divided into plural types and which was difficult in prior art rubbing can be produced efficiently and rationally.

In addition, this alignment film is tightly bonded to the surface of the substrate through the intermediary of covalent bond, which realizes an extremely reliable liquid crystal display device.

The alignment film adsorption formed is possible to take in liquid crystal having a specific surface energy, such as nematic liquid crystal or ferroelectric liquid crystal through bonding, so not only the aligning direction and the tilt angle can be controlled but also an alignment film having a high power to control alignment can be produced efficiently and rationally.

25

What is claimed is:

1. A liquid crystal alignment film comprising a molecule group with one end thereof chemically adsorbed on the surface of a substrate, wherein the molecule group contains molecules each having a linear carbon chain and at least part of the linear carbon chains are selectively polymerized.
2. The liquid crystal alignment film of claim 1, wherein the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at a fixed angle by the polymerization of the linear carbon chains.
3. The liquid crystal alignment film of claim 2, wherein said molecule group includes shorter molecules than the molecules having the linear carbon chains; the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at the fixed angle by the presence of the molecules; the tilt to the substrate becomes larger or smaller than said angle by the selective polymerization of at least part of the linear carbon chains; and the decrease or the increase forms regions having polarized linear carbon chains into a projective portion or a depressive portion.
4. The liquid crystal alignment film of claim 2, wherein on the surface of the substrate, regions having polarized linear carbon chains form plural stripes almost parallel to each other via regions where the linear carbon chains are not polymerized.
5. The liquid crystal alignment film of claim 1, wherein one end of the molecules having the linear carbon chains is fixed on the surface of the substrate via siloxane bond.
6. The liquid crystal alignment film of claim 1, wherein the molecules

composing the molecule group are bonded to each other via siloxane bond.

7. A method of producing a liquid crystal alignment film comprising the steps of: contacting the surface of the substrate with a chemical adsorption
5 solution and causing a chemical reaction between surface active agent molecules having linear carbon chains contained in said chemical adsorption solution and hydrophilic groups on the surface, thereby fixing one end of the molecules to the surface of the substrate; and selectively exposing a film composed of a molecule group containing said molecules,
10 thereby providing at least part of the linear carbon chains with alignment with respect to the substrate.

8. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 7, wherein the step of providing at least part of the linear carbon chains with
15 alignment with respect to the substrate is the step of polymerizing the linear carbon chains, thereby controlling the tilt of the linear carbon chains to the substrate at a fixed angle.

9. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 8,
20 wherein the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at the fixed angle by fixing one end of surface active agent molecules having linear carbon chains as well as molecules having a shorter molecular length than said molecules to the surface of the substrate; the angle of the polymerized linear carbon chains to the substrate is increased or decreased
25 from said angle by selectively polymerizing at least part of the linear carbon chains; and the decrease or the increase forms regions having polymerized linear carbon chains into a projective portion or a depressive portion.

10. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 7
30 further comprising the step of cleansing the surface of the substrate with an

organic solvent, after the step of fixing one end of the surface active agent molecules having the linear carbon chains onto the surface, and before the step of exposing the film composed of the molecule group containing said molecules.

5

11. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 10, wherein in the step of cleansing with the organic solvent, the draining of the organic solvent from the surface of the substrate is performed in a predetermined direction, thereby aligning the linear carbon chains in said
10 predetermined direction.

12. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 11, wherein the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at the fixed angle by setting the draining of the organic solvent from the
15 surface of the substrate at a predetermined direction; the angle of the polymerized linear carbon chains to the substrate is increased or decreased from said angle by selectively polymerizing at least part of the linear carbon chains each other; and the decrease or the increase forms regions having polymerized linear carbon chains into a projective portion or a depressive
20 portion.

13. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 10, wherein as the organic solvent, a nonaqueous organic solvent containing at least one selected from an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon
25 chloride group, and a siloxane group is used.

14. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 8, wherein exposure is conducted via the translucent substrate on which plural projections and depressions are extended almost in a same direction,
30 so that on the surface of the substrate, regions having polymerized linear

carbon chains form plural stripes almost parallel to each other via regions where the linear carbon chains are not polymerized.

15. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 14,
5 wherein said exposure is conducted via the translucent substrate, and the depressive portions of the projections and depressions on its surface are 0.01 to 0.5 μm in width and depth.

16. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 14,
10 wherein light reaching the film via the translucent substrate is diffracted by the projections and depressions on the translucent substrate.

17. The method of producing a liquid crystal alignment film of either one of claims 7 to 16, wherein the surface active agent molecules having the
15 linear carbon chains contain a silicic group selected from a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, and an isocyanato silyl group at the end.

18. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 8,
wherein the surface active agent molecules having the linear carbon chains
20 contain a photo-polymeric functional group in the linear carbon chains.

19. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 18,
wherein the photo-polymeric functional group is a diacetylene group.

25 20. A method of producing a liquid crystal alignment film comprising the steps of:

contacting the surface of the substrate with a chemical adsorption solution and causing a chemical reaction between surface active agent molecules having linear carbon chains contained in said chemical
30 adsorption solution and hydrophilic groups on the surface, thereby fixing

one end of the molecules to the surface of the substrate;

draining the surface from the organic solvent contacted thereon while setting the surface at a predetermined direction, thereby cleansing and drying the surface; and

5 arranging the translucent substrate on which plural projections and depressions are extended nearly in the same direction in a manner that the direction to extend the plural projections and depressions is not orthogonal to the drainage direction, and exposing a film composed of a molecule group containing the molecules via the translucent substrate.

10

21. A liquid crystal display device comprising two substrates arranged with a predetermined space therebetween, at least one of opposing surfaces of the substrates being coated with a liquid crystal alignment film, and liquid crystal sandwiched by the two substrates and aligned under control of
15 said liquid crystal alignment film, wherein said liquid crystal alignment film is a film made from a molecule group one end thereof chemically adsorbed on the surface of the substrate, said molecule group including molecules having linear carbon chains, and at least part of said linear carbon chains are selectively polymerized.

20

22. The liquid crystal display device of claim 21 comprising a liquid crystal alignment film in which the tilt of the linear carbon chains to the substrate is controlled at a fixed angle by the polymerization of the linear carbon chains.

25 23. The liquid crystal display device of claim 21, wherein the surface of a substrate has a stepped portion as a result that at least one thin film member selected from an electrode, a color filter, and a thin film transistor is formed on part of the surface of the substrate, and the liquid crystal alignment film is formed in a region including said stepped portion.

30

24. The liquid crystal display device of claim 21, wherein the liquid crystal alignment film includes plural regions different in aligning direction.

25. A method of producing a liquid crystal alignment film comprising the
5 step containing exposure in which the film formed on the surface of the substrate is provided with plural projections and depressions extending almost in a same direction.

26. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 25,
10 wherein the depressive portions of the projections and depressions are 0.01 to 0.5 μm in width.

27. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 25,
wherein the film is a chemical adsorption polymer film.

15

28. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 27,
wherein the chemical adsorption polymer film is bonded to the surface of the substrate through the intermediary of siloxane bond.

29. A method of producing a liquid crystal alignment film comprising the
20 steps of:

forming a photosensitive polymer-containing film on the surface of a substrate;

25 exposing the film in a manner that exposed regions form plural stripes almost parallel to each other via unexposed regions;

forming plural projections and depressions extending almost in a same direction on the surface of the film by removing a part of the film by making use of the difference in the molecular structure of the molecules composing the film caused by exposure.

30

30. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 29, wherein the difference in the molecular structure of the molecules composing the film caused by the exposure is the difference in the degree of polymerization of the molecules composing the film.

5

31. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 29, wherein the exposure is performed via the translucent substrate on which plural projections and depressions extend almost in a same direction.

10 32. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 31, wherein the step of exposing the film is the step of exposing the film in a manner that exposed regions form stripes extending nearly in the same direction as the direction to extend the projections and depressions on the surface of the translucent substrate.

15

33. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 31, wherein the pattern of the projections and depressions on the surface of the translucent substrate is transferred as the pattern of the exposed regions and non-exposed regions of the film.

20

34. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 31, wherein the depressive portions of the projections and depressions on the surface of the translucent substrate are 0.01 to 0.5 μm in width and depth.

25 35. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 29, wherein the solution containing photosensitive surface active agent molecules is contacted with the surface of the substrate so as to chemically adsorb the surface active agent molecules to the substrate, thereby forming the photosensitive polymer-containing film.

30

36. The method of producing a liquid crystal alignment film of claim 35, wherein the surface active agent molecules contain a silicic group selected from a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, and an isocyanato silyl group at the end.

5

37. A translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film comprising plural projections and depressions extended nearly in the same direction on the surface thereof.

10 38. The translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film of claim 37, wherein the projections and depressions are 0.01 to 0.5 μ m in width and depth.

15 39. A method of producing a translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film provided with plural projections and depressions extending nearly in the same direction thereon, comprising the steps of: cleansing the transparent substrate, and rubbing the surface of the transparent substrate nearly in the same direction with the use of a member higher in hardness than the transparent substrate.

20

40. The method of producing a translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film of claim 39, wherein the transparent substrate is made of either a polycarbonate resin or an acrylic resin.

25 41. A method of producing a translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film provided with plural projections and depressions extending nearly in the same direction thereon, comprising the steps of:

cleansing the transparent substrate;

30 applying a photosensitive resist on the surface of the transparent

substrate;

exposing the photosensitive resist in a manner that exposed regions form plural stripes almost parallel to each other via non-exposed regions; and

5 developing the photosensitive resist.

42. The method of producing a translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film of claim 41, wherein the photosensitive resist is exposed by using at least one selected from ultraviolet rays, far
10 ultraviolet rays, and electronic beams.

43. The method of producing a translucent substrate used for exposure of a liquid crystal alignment film of claim 41, wherein said surface is etched by at least one method selected from chemical etching, plasma etching, and
15 sputter etching, after the step of developing the photosensitive resist.

44. A liquid crystal display device comprising two substrates arranged with a predetermined space therebetween, at least one of opposing surfaces of the substrates being coated with a liquid crystal alignment film, and
20 liquid crystal sandwiched by the two substrates and aligned under control of said liquid crystal alignment film, wherein said liquid crystal alignment film is provided with plural projections and depressions extending almost in a same direction formed by the step containing exposure on a surface in contact with the liquid crystal.

25

45. The liquid crystal display device of claim 44, wherein the surface of the substrate has a stepped portion as a result that at least one thin film member selected from an electrode, a color filter, and a thin film transistor is formed on part thereof, and the liquid crystal alignment film is formed in
30 a region including said stepped portion.

46. The liquid crystal display device of claim 44, wherein the liquid crystal alignment film includes plural regions different in aligning direction.
- 5 47. A liquid crystal alignment film, wherein a film like a monomolecular film is formed on the surface of the substrate provided with previously formed electrodes whose surfaces are rubbed either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon.
- 10 48. The liquid crystal alignment film of claim 47, wherein a molecule constituting the monomolecular film-like film is provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or part of the carbon chain or the siloxane connection chain.
- 15 49. The liquid crystal alignment film of claim 47, wherein a mixture of plural kinds of silane-based surface active agents different in critical surface energy is used as a molecule constituting the film, and the fixed film is controlled to have a desired critical surface energy value.
- 20 50. The liquid crystal alignment film of claim 47, wherein the functional group for controlling the surface energy is at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), and a carboxyl group ($-\text{COOH}$).
- 30

51. The liquid crystal alignment film of claim 47, wherein the molecule constituting the film contains Si on the end.

52. A method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film comprising the steps of: rubbing the surface of the substrate provided with previously formed electrodes thereon either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon; and contacting the surface of the substrate with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain.

53. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 52, wherein as the surface active agent, a silane-based surface active agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain, and a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, or an isocyanato silyl group is used.

54. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 52, wherein as the surface active agent, a mixture of plural kinds of silicon-based surface active agents different in critical surface energy is used.

55. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 52, wherein the carbon chain or the siloxane connection chain contains at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an

alkoxy group (-OR; R indicates an alkyl group), a cyano group (-CN), an amino group (-NH₂), a hydroxyl group (-OH), a carbonyl group (=CO), a carboxy group (-COO-), and a carboxyl group (-COOH) on the end or a part of the carbon chain or the siloxane connection chain.

5

56. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 52, wherein after the step of fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate by bonding, the substrate is cleansed with an organic solvent, and set upright in a
10 desired direction for drainage, thereby aligning the fixed molecules in the drainage direction.

57. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 56, wherein after the molecules are aligned, the
15 aligned molecules are exposed via a polarizer film, thereby realigning the aligned molecules in a desired direction.

58. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 56, wherein as the surface active agent, a
20 silane-based surface active agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain and a chlorosilyl group or an isocyanato silyl group is used, and as the organic solvent for cleansing, a nonaqueous organic solvent containing no water is used.

25 59. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 58, wherein as the nonaqueous organic solvent, a solvent containing an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon chloride group, or a siloxane group is used.

30 60. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal

alignment film of claim 52, wherein after the step of rubbing and before the step of fixing one end of the surface active agent molecules, the step of forming a film containing numerous SiO groups is performed to form a monomolecular film-like film via the film.

5

61. A liquid crystal display device, wherein a film, which is composed of a molecule provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or part of the carbon chain or the siloxane connection
10 chain, is formed as a liquid crystal alignment film either directly or indirectly through another film on the electrode-side surface of at least one of the substrates provided with two opposing electrodes, the surfaces of the electrodes are rubbed either directly or after an arbitrary thin film is formed thereon, and liquid crystal is sandwiched by the two opposing electrodes via
15 the alignment film.

62. The liquid crystal display device of claim 61, wherein said film is arranged as an alignment film on each of the surfaces of the two substrates on which the opposing electrodes are formed and rubbed.

20

63. The liquid crystal display device of claim 61, wherein the films on the surfaces of the substrates contain a plurality of patterned sites different in aligning direction.

25 64. The liquid crystal display device of claim 60, wherein the opposing electrodes are formed on one of the surfaces of the substrates.

65. A method of producing a liquid crystal display device comprising the steps of: rubbing a first substrate having a first electrode group previously
30 arranged in a matrix either directly or after an arbitrary thin film is formed

thereon; contacting the surface of the first substrate with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules contained in said chemical adsorption solution and the surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; cleansing the substrate with an organic solvent and draining the surface by setting it upright at a predetermined direction, thereby aligning the fixed molecules in the drainage direction; and positioning the first substrate having the first electrode group and a second substrate or the second substrate having a second electrode or an electrode group by setting the surfaces provided with the electrodes inside while maintaining a predetermined space, and fixing them by bonding; and injecting predetermined liquid crystal between the first and second substrates.

66. The method of producing a liquid crystal display device of claim 65 further comprising the step of aligning the surface active agent molecules in a specific direction with a desired tilt by exposing them to light polarized in a desired direction via a polarizing plate, after the step of aligning the fixed molecules.

67. The method of producing a liquid crystal display device of claim 66, wherein in the step of aligning the bonded surface active agent molecules in a specific direction with a desired tilt by exposing them to light polarized in a desired direction via a polarizing plate, the process of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted several times so as to provide patterned plural sites different in aligning direction within the

alignment film in the same surface.

68. A liquid crystal alignment film which is a monomolecular film-like film formed on the surface of the substrate provided with desired electrodes, the
5 surface of the film being rubbed.

69. The liquid crystal alignment film of claim 68, wherein the molecule constituting the film is provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the
10 surface energy of the coating film is provided on the end or part of the carbon chain or the siloxane connection chain.

70. The liquid crystal alignment film of claim 68, wherein a mixture of plural kinds of silane-based surface active agents different in critical
15 surface energy is used as a molecule constituting the film, and the fixed film is controlled to have a desired critical surface energy value.

71. The liquid crystal alignment film of claim 69, wherein the functional group for controlling the surface energy is at least one organic group
20 selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an amino group ($-\text{NH}_2$), a hydroxyl group ($-\text{OH}$), a
25 carbonyl group ($=\text{CO}$), a carboxy group ($-\text{COO}-$), and a carboxyl group ($-\text{COOH}$).

72. The liquid crystal alignment film of claim 68, wherein the molecule constituting the film contains Si on the end.

30

73. A method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film, comprising the steps of:
contacting the surface of the substrate having an electrode thereon with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface
5 active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules contained in said chemical adsorption solution and the
10 surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; and rubbing the surface.

74. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 73, wherein as the surface active agent, a
15 silane-based surface active agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain, and a chlorosilyl group, an alkoxy silyl group, or an isocyanato silyl group is used.

75. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 73, wherein as the surface active agent, a mixture of
20 plural kinds of silicon-based surface active agents different in critical surface energy is used.

76. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 73, wherein the carbon chain or the siloxane connection chain contains at least one organic group selected from a carbon trifluoride group ($-\text{CF}_3$), a methyl group ($-\text{CH}_3$), a vinyl group ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), an
25 aryl group ($-\text{CH}=\text{CH}-$), an acetylene group (a carbon-to-carbon triple bond), a phenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_5$), a phenylene group ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), a halogen atom, an alkoxy group ($-\text{OR}$; R indicates an alkyl group), a cyano group ($-\text{CN}$), an
30

amino group (-NH₂), a hydroxyl group (-OH), a carbonyl group (=CO), a carboxy group (-COO-), and a carboxyl group (-COOH) on the end or a part of the carbon chain or the siloxane connection chain.

5 77. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 73, wherein after the step of fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate by bonding, the substrate is cleansed with an organic solvent, and set upright in a desired direction for drainage so as to preliminarily align the fixed
10 molecules in the drainage direction, and then rubbing is applied.

78. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 73, wherein after the aligned molecules are aligned in a desired direction by rubbing the monomolecular film in an optional
15 direction, the step of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted as to provide patterned plural sites different in aligning direction within the alignment film in the same surface.

79. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal
20 alignment film of either one of claims 73-78, wherein as the surface active agent, a silane-based surface active agent containing a linear carbon chain or a siloxane connection chain, and a chlorosilyl group or an isocyanato silyl group is used, and as the organic solvent for cleansing a nonaqueous organic solvent containing no water is used.

25 80. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 79, wherein as the nonaqueous organic solvent, a solvent containing an alkyl group, a carbon fluoride group, a carbon chloride group, or a siloxane group is used.

30

81. The method of producing a monomolecular film-like liquid crystal alignment film of claim 73, wherein before the step of fixing one end of the surface active agent molecules, the step of forming a film containing numerous SiO groups is performed to form a monomolecular film-like film
5 via the film, and then rubbing is conducted.

82. A liquid crystal display device, wherein a monomolecular film-like film, which is composed of a molecule provided with a carbon chain or a siloxane connection chain, and at least one functional group for controlling the
10 surface energy of the film is provided on the end or part of the carbon chain or the siloxane connection chain, is rubbed and formed as a liquid crystal alignment film either directly on the electrode-side surface of at least one of the substrates provided with two opposing electrodes, or indirectly through another film, and liquid crystal is sandwiched by the two opposing
15 electrodes via the alignment film.

83. The liquid crystal display device of claim 82, wherein said film is arranged as an alignment film on each of the surfaces of the two substrates on which the opposing electrodes are formed.
20

84. The liquid crystal display device of claim 82, wherein the films on the surfaces of the substrates contain plural patterned sites different in aligning direction.

25 85. The liquid crystal display device of claim 82, wherein the opposing electrodes are formed on one of the surfaces of the substrates.

86. A method of producing a liquid crystal display device comprising the steps of: contacting a first substrate having a first electrode group
30 previously arranged in a matrix either directly or after an arbitrary thin

film is formed thereon with a chemical adsorption solution prepared by using a silane-based surface active agent containing a carbon chain or a siloxane connection chain and at least one function group for controlling the surface energy of the film is provided on the end or at a part of the carbon chain or the siloxane connection chain, and causing a chemical reaction between surface active agent molecules contained in said chemical adsorption solution and the surface of the substrate, thereby fixing one end of the surface active agent molecules to the surface of the substrate; cleansing the substrate with an organic solvent and draining the surface by setting it upright at a predetermined direction, thereby preliminarily aligning the fixed molecules in the drainage direction; rubbing the surface; and positioning the first substrate having the first electrode group and a second substrate or the second substrate having a second electrode or an electrode group by setting the surfaces provided with the electrodes inside while maintaining a predetermined space, and fixing them by bonding, and injecting predetermined liquid crystal between the first and second substrates.

87. The method of procuring a liquid crystal display device of claim 86, wherein after the step of aligning the rubbed and bonded surface active agent molecules in a specific direction while keeping a desired amount of tilt, the step of exposing a patterned mask laid on the polarizing plate is conducted to provide patterned plural sites different in aligning direction within the alignment film in the same surface.

25

(57) ABSTRACT

A liquid crystal alignment film comprising a molecule group with one end thereof chemically adsorbed on the surface of a substrate, wherein the molecule group contains molecules each having a linear carbon chain
5 and at least part of the linear carbon chains are selectively polymerized, thus suppressing a panel having a large area and the substrate having a stepped portion from losing the uniformity of alignment. Since the liquid crystal is aligned without resort to any physical contact means such as rubbing, an increased area of the panel and the stepped portion on the
10 surface of the substrate do not basically affect the uniformity of alignment of the liquid crystal. Since the liquid crystal alignment film is chemically adsorbed on the surface of the substrate, the film exhibits excellent properties in the durability of the film, such as exfoliation resistance.

FIGURE 1,2

基板 --- substrate

FIGURE 10

5 配向秩序度 --- degree of alignment order

凸凹パターンサイズ (凹部サイズ) --- a projections-and-depressions pattern
size (depressive portion size)



<p>(51) 国際特許分類 G02F 1/1337</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/54617</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月3日(03.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02254</p> <p>(22) 国際出願日 1998年5月21日(21.05.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/135413 1997年5月26日(26.05.97) JP 特願平9/135414 1997年5月26日(26.05.97) JP 特願平9/148274 1997年6月5日(05.06.97) JP 特願平9/148275 1997年6月5日(05.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571-0050 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小川一文(OGAWA, Kazufumi)(JP/JP) 〒630-8101 奈良県奈良市青山2丁目3番50号 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, METHOD OF PRODUCING THE SAME, LIQUID CRYSTAL DISPLAY MADE BY USING THE FILM, AND METHOD OF PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 液晶配向膜とその製造方法及びその配向膜を用いた液晶表示装置とその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A liquid crystal alignment film comprising a molecule group with one end thereof chemically adsorbed on the surface of a substrate, wherein the molecule group contains molecules each having a linear carbon chain and at least part of the linear carbon chains are selectively polymerized, thus suppressing the panel having a large area and the substrate surface having a stepped portion from losing the uniformity of alignment. Since the liquid crystals are aligned without resort to any physical contact means such as rubbing, an increased area of the panel and the stepped portion on the surface of the substrate do not basically affect the uniformity of alignment. Since the liquid crystal alignment film is chemically adsorbed on the surface of the substrate, the film exhibits excellent properties in the durability of the film, such as resistance against peeling.</p> <div data-bbox="909 1144 1429 1648"> </div>		

一端が基板の表面に化学吸着された分子群からなる被膜であって、この分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子を含み、この直鎖状炭素鎖の少なくとも一部が選択的に互いに重合している液晶配向膜とすることにより、大面積化したパネルや段差部分を有する基板表面においても配向の均一性の悪化を抑制することができる。また、ラビングのような物理的接触手段によらずに液晶に対する配向性が付与されているから、パネルの大面積化や基板表面の段差が液晶の配向の均一性には基本的に影響せず、さらにこの液晶配向膜は、基板の表面に化学吸着しているため、耐剥離性などの被膜耐久性においても優れた特性を有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	グイネー
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

明 細 書

液晶配向膜とその製造方法及びその配向膜を用いた液晶表示装置とその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、液晶配向膜とその製造方法とその配向膜を用いた液晶表示装置とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、テレビジョン（ＴＶ）画像やコンピュータ画像などを表示する液晶を用いた平面表示パネルに使用される液晶配向膜と、その製造方法と、この製造に好適に用い得る透光性基板、その配向膜を用いた液晶表示装置とその製造方法に関するものである。
- 10

背景技術

- 従来から、カラー液晶表示パネルとしては、マトリックス状に配置された対向電極を形成した２つの基板の間にポリビニルアルコールやポリイミド溶液をスピナーなどで回転塗布して形成した液晶配向膜を介して液晶を封入した装置が一般的に用いられている。
- 15

- 例えば、ガラス基板上に画素電極を有する薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）アレイを形成した第１の基板と、ガラス基板上に複数個の赤青緑のカラーフィルターを形成し、さらにその上に共通透明電極を形成した第２の基板の、それぞれの電極面にポリビニルアルコールやポリイミド溶液をスピナーなどを用いて塗布して被膜を形成し、この被膜をラビングして液晶配向膜とし、この液晶配向膜が対向するようにスペーサーを介して２枚の基板を配置した後に、これら基板の間に液晶（ツイストネマチック（ＴＮ）液晶など）を注入し、さらにこのパネルの裏表に偏光板を
- 20

設置し、裏面よりバックライトを照射しながら、T F Tを動作させカラー画像を表示するデバイスが知られている。

しかしながら、従来の液晶配向膜は、ポリビニルアルコールやポリイミドを有機溶媒に溶解させ回転塗布法などを用いて塗布形成した後、フェルト布などを用いてラビングを行なう方法により成膜されるため、表面段差部や14インチディスプレイ程度の大面積パネルでは、配向膜の均一性を十分に保つことができないという課題があった。また、前記樹脂による配向膜は膜厚を薄く形成することが非常に困難であり、このような配向膜を使用した液晶表示装置は、表示ムラや表示焼き付けを生じ易いという問題があった。

発明の開示

本発明は、前記問題を解決するため、液晶表示パネルに好適に使用される液晶配向膜であって表面段差部や大面積のパネルにおいても配向の均一性を良好に保ち得る液晶配向膜、ラビングを伴わずに効率よくこの液晶配向膜を製造する方法、この製造に好適に用い得る透光性基板、並びに、この液晶配向膜を用いた液晶表示装置およびその製造方法を提供することを第1番目の目的とする。

また、本発明の第2番目の目的は、液晶表示パネルにおいて使用される配向膜であって、膜厚がきわめて薄く、液晶の配向方向はラビングにより制御し、液晶のプレチルト角度は配向膜の臨界表面エネルギーを制御することにより制御し得る液晶配向膜、効率よくこの液晶配向膜を製造する方法、並びに、この液晶配向膜を用いた液晶表示装置およびその製造方法を提供することである。

前記第1番目の目的を達成するため、本発明の第1の液晶配向膜は、一端が基板の表面に化学吸着された分子群からなる被膜であって、この

分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子を含み、この直鎖状炭素鎖の少なくとも一部が選択的に互いに重合していることを特徴とする。

このような液晶配向膜によれば、大面積化したパネルや段差部分を有する基板表面においても配向の均一性の悪化を抑制することができる。

- 5 この液晶配向膜は、ラビングのような物理的接触手段によらずに液晶に対する配向性が付与されているから、パネルの大面積化や基板表面の段差が、液晶の配向の均一性には基本的に影響しない。また、この液晶配向膜は、基板の表面に化学吸着しているため、耐剥離性などの被膜耐久性においても優れた特性を有する。

- 10 前記液晶配向膜においては、直鎖状炭素鎖が重合することにより、この直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きが一定の角度に制御されていることが好ましい。液晶に対する配向規制力が向上するからである。

- また、前記液晶配向膜においては、前記分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子よりも短い分子を含み、この分子の存在により前記直鎖状炭素鎖
15 の基板に対する傾きが一定の角度に制御され、この直鎖状炭素鎖の少なくとも一部が選択的に互いに重合することにより、前記基板に対する傾きが前記角度よりも増加または減少し、この増加または減少により直鎖状炭素鎖が重合している領域が凸部または凹部を形成していることが好ましい。この好ましい例によれば、被膜表面の分子レベルで制御された
20 凸部または凹部が液晶配向の規則性の向上に貢献する。

- また、前記液晶配向膜においては、基板の表面において、直鎖状炭素鎖が重合している領域が直鎖状炭素鎖が重合していない領域を介して互いに略平行な複数の線条を形成していることが好ましい。この好ましい例によれば、液晶に対する配向規制力がさらに向上する。配向規制力の
25 向上は、液晶配向膜の表面において、前述の凸部または凹部が同一方向に伸長する場合に特に顕著となる。

また、前記液晶配向膜においては、直鎖状炭素鎖を有する分子の一端がシロキサン結合を介して基板の表面に固定されていることが好ましい。液晶配向膜の耐剥離性などがさらに向上するからである。

5 また、前記液晶配向膜においては、分子群を構成する分子が互いにシロキサン結合を介して結合していることが好ましい。この好ましい例によれば、耐剥離性などをさらに向上させることができ、また、分子が互いに結合することにより、直鎖状炭素鎖の基板に対する配向の精度をさらに向上させることができる。

10 前記第1番目の目的を達成するため、本発明の第1の液晶配向膜の製造方法のは、基板の表面に化学吸着液を接触させてこの化学吸着液に含まれる直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子と前記表面の親水性基とを化学反応させることにより、この分子の一端を前記表面に固定する工程と、前記分子を含む分子群からなる被膜を選択的に露光することにより、前記直鎖状炭素鎖の少なくとも一部に基板に対する配向性を付与する工程とを含むことを特徴とする。

20 この液晶配向膜の製造方法によれば、ラビングを伴わないので、大面積化したパネルや基板表面に段差部分においても均一性が良好に保持された液晶配向膜を効率よくかつ合理的に製造することができる。また、液晶に対する配向規制力の付与を露光による直鎖状炭素鎖の配向の変化を利用することにより行うので、パネルが大面積化しても生産の効率が基本的に低下しない。

25 前記液晶配向膜の製造方法においては、直鎖状炭素鎖の少なくとも一部に基板に対する配向性を付与する工程が、直鎖状炭素鎖を重合させることにより、この直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きを一定の角度に制御する工程であることが好ましい。この好ましい例によれば、直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きが固定化され、液晶の配向の精度を向上させた液

晶配向膜を製造することができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子とともにこの分子よりも分子長が短い分子の一端を基板の表面に固定することにより、前記直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きを一定の角度に制御し、この直鎖状炭素鎖の少なくとも一部を選択的に互いに重合させることにより、前記重合した直鎖状炭素鎖の基板に対する角度を前記角度よりも増加または減少させ、前記増加または減少により直鎖状炭素鎖が重合している領域が凸部または凹部を形成するような方法とすることが好ましい。この好ましい例によれば、被膜表面の分子レベルで制御された凸部または凹部が液晶に対する配向規制力の向上に貢献する液晶配向膜を製造することができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子の一端を前記表面に固定する工程の後であって、この分子を含む分子群からなる被膜を露光する工程の前に、基板の表面を有機溶剤で洗浄する工程を含むことが好ましい。この好ましい例によれば、基板の表面に固定されていない余剰の界面活性剤分子が有機溶剤とともに除去されるため、液晶配向膜を単分子膜状とすることができる。液晶配向膜を単分子膜状とすることにより、配向規制力、耐剥離性などをさらに向上させることができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、有機溶剤で洗浄する工程において、基板の表面からの有機溶剤の液切りを所定の方角に向けて行うことにより、直鎖状炭素鎖を前記所定の方角に配向させることが好ましい。この好ましい例によれば、直鎖状炭素鎖の傾きを一次的に配向させておくことができるので、液晶の配向の精度をさらに向上させることができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、基板の表面からの有機

溶剤の液切りを所定の方向に向けて行うことにより、前記直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きを一定の角度に制御し、さらに前記直鎖状炭素鎖の少なくとも一部を選択的に互いに重合させることにより、前記重合した直鎖状炭素鎖の基板に対する角度を前記角度よりも増加または減少させ、前記増加または減少により直鎖状炭素鎖が重合している領域が凸部または凹部を形成することが好ましい。この好ましい例によれば、被膜表面の分子レベルで制御された凸部または凹部が液晶に対する配向規制力の向上に貢献する液晶配向膜を製造することができる。直鎖状炭素鎖に一次的な配向を付与する方法として、有機溶剤の液切り方向を所定の方向とする方法と、直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子とともにこの分子よりも短い界面活性剤分子の一端を基板の表面に固定する方法とを併用すると、さらに液晶の配向の精度を向上させ得る液晶配向膜とすることができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、有機溶剤として、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基およびシロキサン基から選ばれる少なくとも一つを含む非水系の有機溶剤を用いることが好ましい。この好ましい例によれば、洗浄工程において、基板表面に結合していない余剰の界面活性剤分子と空気中の水分などの反応性分子との反応を抑制することができるため、余剰の界面活性剤分子を確実に除去して良好な単分子膜状の被膜とすることができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を介して露光することにより、基板の表面において、直鎖状炭素鎖が重合している領域が直鎖状炭素鎖が重合していない領域を介して互いに平行な複数の線條を形成することが好ましい。このような選択的露光を行う好ましい例によれば、液晶に対する配向規制力がさらに向上した液晶配向膜を製造することができる。配向規

制力の向上は、液晶配向膜の表面において、凸凹が同一方向に伸長する場合に特に顕著となる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、表面の凸凹の凹部の幅および深さが0.01～0.5 μm である透光性基板を介して露光することが好ましく、さらには、透光性基板を介して被膜に到達する光が、
5 前記透光性基板の凸凹により回折されていることが好ましい。配向規制力を向上させることができるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子が、分子末端に、クロロシラン基、アルコキシシラン基
10 およびイソシアネートシラン基から選ばれる含ケイ素基を含むことが好ましい。耐剥離効果が高い化学吸着膜を効率よく製造することができるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子がこの直鎖状炭素鎖中に光重合性官能基を含むことが好ましく、さらに、この光重合性官能基がジアセチレン基であることが好ましい。
15 これらの好ましい例によれば、直鎖状炭素鎖が露光により効率よく重合する。

また、本発明の第1の液晶配向膜の製造方法の別の構成は、基板の表面に化学吸着液を接触させて前記化学吸着液に含まれる直鎖状炭素鎖を
20 有する界面活性剤分子と基板表面の親水性基とを化学反応させることにより、前記分子の一端を前記表面に固定する工程と、前記表面に接触させた有機溶媒を所定の方
向に向けて液切りすることにより、前記表面を洗淨し乾燥する工程と、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を、前記凸凹が伸長する方向が前記液切りの方向と直交しないよ
25 うに配置し、前記透光性基板を介して前記分子を含む分子群からなる被膜を露光する工程とを含むことを特徴とする。このような構成によれば

、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を介して被膜を露光する際に、透光性基板をその凸凹が伸長する方向が有機溶剤の液切りの方向と直交しないように配置するため、液晶の配向の精度をさらに向上させることができる。なお、ここで、直交しないように配置するのは、厳密に直交するように配置する場合のみを除くという意味であって、直交に近い状態での配置も含む。

本発明の第1の液晶表示装置は、所定の間隔を保つように配置され、対向する表面の少なくとも一方に液晶配向膜を形成した2枚の基板と、これら2枚の基板に挟持され、前記液晶配向膜により配向が規制されている液晶とを含む液晶表示装置において、前記液晶配向膜は、一端が基板の表面に化学吸着した分子群からなる被膜であって、この分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子を含み、この直鎖状炭素鎖の少なくとも一部が選択的に互いに重合していることを特徴とする。このような液晶表示装置は、大面積化したパネルや基板表面の段差部分においても液晶配向膜の均一性の低下が抑制され、液晶の配向性が良好に保持されたものとなる。

前記液晶表示装置においては、直鎖状炭素鎖が重合することにより、この直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きが一定の角度に制御されていることが好ましい。液晶に対する配向規制力が向上するからである。

また、前記液晶表示装置は、基板の表面の一部に、電極、カラーフィルタおよび薄膜トランジスタから選ばれる少なくとも一つの薄膜部材が形成されることにより前記表面に段差が形成され、この段差を含む領域に液晶配向膜が形成されていても、ラビングにより液晶配向膜を製造した場合のような段差部における液晶配向の均一性の悪化が抑制されるといふ特徴を有する。

また、前記液晶表示装置においては、液晶配向膜が配向方向の異なる

複数の領域を含んでいることが好ましい。視野角が広い表示装置とすることができるからである。

前記第1番目の目的を達成するため、本発明の第2の液晶配向膜の製造方法は、基板の表面に形成された被膜に、露光を含む工程により略同一方向に伸長する複数の凸凹を形成することを特徴とする。

このような製造方法によれば、表面の所定の凸凹のパターンが、ラビングではなく露光を含む工程により分子構造を変化させることにより形成されているため、表面段差部や大面積のパネルにおいても液晶配向の均一性の悪化を抑制することができる。前記液晶配向膜の製造方法においては、凸凹の凹部の幅が0.01～0.5 μm であることが好ましい。液晶に対する配向規制力が向上するからである。

前記液晶配向膜の製造方法においては、被膜が化学吸着ポリマー膜であることが好ましい。この好ましい例によれば、耐剥離性など被膜耐久性を向上させることができる。

前記液晶配向膜の製造方法においては、化学吸着ポリマー膜が基板の表面とシロキサン結合を介して結合していることが好ましい。液晶配向膜の耐剥離性などがさらに向上するからである。

また、本発明の第2の液晶配向膜の製造方法の別の構成は、基板の表面に感光性ポリマーを含む被膜を形成する工程と、露光部分が非露光部分を介して互いに略平行な複数の線條を形成するように前記被膜を露光する工程と、前記被膜を構成する分子の分子構造の露光により生じた相違を利用して前記被膜の一部を除去することにより略同一方向に伸長する複数の凸凹を被膜表面に形成する工程とを含むことを特徴とする。

この液晶配向膜の製造方法によれば、表面の凸凹のパターンがラビングではなく露光を含む工程により形成されるため、表面段差部や大面積のパネルにおいても液晶配向の均一性の悪化が抑制された液晶配向膜を

効率よく製造することができる。また、パネルが大面積化しても生産の効率は基本的に低下しない。

前記液晶配向膜の製造方法においては、前記被膜を構成する分子の分子構造の露光により生じた相違が前記被膜を構成する分子の重合度の相違であることが好ましい。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を介して露光することが好ましい。簡便かつ効率的に製造できるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、前記被膜を露光する工程が、露光部分が前記透光性基板の表面の凸凹が伸長する方向と略同一方向に伸長する線条を形成するように前記被膜を露光する工程であることが好ましい。また、透光性基板の表面の凸凹のパターンを前記被膜の露光部分と未露光部分のパターンとして転写することが好ましい。これらの好ましい例によれば、一定の方向に高い配向規制力を付与する液晶配向膜を効率的に製造することができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、透光性基板の表面の凸凹の凹部の幅および深さが0.01～0.5 μm であることが好ましい。液晶に対する配向規制力が向上するからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、感光性の界面活性剤分子を含む溶液を基板の表面に接触させ、この界面活性剤分子を基板に化学吸着させることにより、感光性ポリマーを含む被膜を形成することが好ましい。この好ましい例によれば、耐剥離性など被膜耐久性に優れた化学吸着膜を形成することができる。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤分子が、分子末端に、クロロシラン基、アルコキシシラン基およびイソシアナートシラン基から選ばれる含ケイ素基を含むことが好ましい。耐剥離効果が

高い化学吸着膜を効率良く製造することができるからである。

また、本発明の液晶配向膜露光用透光性基板は、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長していることを特徴とする。この凸凹の凹部の幅および深さは、0.01～0.5 μm であることが好ましい。これらの露光用透光性基板は、本発明の液晶配向膜の製造方法に好適に適用することができるものであって、液晶配向膜に優れた配向規制力を付与し得るものである。

また、本発明の液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法は、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長している液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法であって、透明基板を洗浄する工程と、前記透明基板よりも硬度が高い部材により前記透明基板の表面を略同一方向に擦る工程とを含むことを特徴とする。

前記液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法においては、透明基板がポリカーボネート樹脂またはアクリル樹脂であることが好ましい。この好ましい例のように透光性基板が樹脂類の場合には、前記部材（基板を擦る部材）としては、ブラッシ、たわしなどを用いることもできるが、従来から液晶配向膜作製用に用いられてきたラビング布を用いることが好ましい。

また、本発明の液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法の別の構成は、表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長している液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法であって、透明基板を洗浄する工程と、前記透明基板の表面に感光性レジストを塗布する工程と、露光部分が未露光部分を介して互いに略平行な複数の線条を形成するように前記感光性レジストを露光する工程と、前記感光性レジストを現像する工程とを含むことを特徴とする。この製造方法によれば、高精度の露光用透光性基板を製造することができ、光に対して回折作用を有する透光性基板とすることも可

能である。

前記液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法においては、感光性レジストを紫外線、遠紫外線および電子ビームから選ばれる少なくとも一つを用いて露光することが好ましい。

5 また、前記液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法においては、感光性レジストを現像する工程の後に、さらに化学エッチング、プラズマエッチングおよびスパッタエッチングから選ばれる少なくとも一つの方法により前記表面をエッチングすることが好ましい。この好ましい例によれば、透光性基板の凸凹のアスペクト比を大きくすることができる。

10 前記第1番目の目的を達成するため、本発明の第2の液晶表示装置は、所定の間隔を保つように配置され、対向する表面の少なくとも一方に液晶配向膜を形成した2枚の基板と、これら2枚の基板に挟持され前記液晶配向膜により配向が規制されている液晶とを含む液晶表示装置において、前記液晶配向膜は、液晶と接する表面に、露光を含む工程により
15 形成された略同一方向に伸長する複数の凸凹を有することを特徴とする。このような液晶表示装置は、大面積化したパネルや基板表面の段差部においても液晶の配向性が良好に保持されたものとなる。

前記液晶表示装置は、基板の表面の一部に、電極、カラーフィルタおよび薄膜トランジスタから選ばれる少なくとも一つの薄膜部材が形成さ
20 れることにより前記表面に段差が形成され、前記段差を含む領域に液晶配向膜が形成されていても、ラビングにより液晶配向膜を製造した場合のような段差部における液晶配向の均一性の悪化が抑制されるという特徴を有する。

また、前記液晶表示装置においては、液晶配向膜が配向方向の異なる
25 複数の領域を含むことが好ましい。視野角が広い表示装置とすることができるからである。

前記第2番目の目的を達成するため、本発明の第3の液晶配向膜は、基板の表面に形成された被膜であって、あらかじめ電極が形成され且つ前記電極表面が直接または任意の薄膜が形成された後、ラビングされている基板の表面に単分子膜状の被膜が形成されていることを特徴とする。

5 前記液晶配向膜においては、単分子膜状の被膜を構成する分子が炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいることが好ましい。

このような構成にしたことにより、単分子状の被膜であるため膜厚が

10 ナノメートルレベルと極めて薄く、且つ、液晶の配向方向はラビングにより制御し、液晶のプレチルト角度は配向膜の臨界面エネルギーを制御することにより制御することができる液晶配向膜を提供することができる。

また、前記液晶配向膜においては、被膜を構成する分子として臨界面エネルギーの異なる複数種のシラン系界面活性剤を混合して用い、固

15 定された被膜が所望の臨界面エネルギー値を示すように制御されていることが好ましい。液晶のプレチルト角を制御する上で都合がよいからである。

また、前記液晶配向膜においては、表面エネルギーを制御する官能基

20 が、3フッ化炭素基($-\text{CF}_3$)、メチル基($-\text{CH}_3$)、ビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、アリル基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$)、フェニレン基($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ハロゲン原子、アルコキシ基($-\text{OR}$; Rはアルキル基を表す。とくに炭素数1~3の範囲のアルキル基が好ましい。)、シアノ基($-\text{CN}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)、水酸基($-\text{OH}$)、カルボニル

25 基($=\text{CO}$)、カルボキシ基($-\text{COO}-$)及びカルボキシル基($-\text{COOH}$)から選ばれる少なくとも一つの有機基であることが好ましい。臨界面エネルギー

の制御を容易に行えるからである。なお、被膜の臨界表面エネルギーは $15 \text{ mN/m} \sim 56 \text{ mN/m}$ の間で所望の値に制御しておくことが好ましく、このように臨界表面エネルギーを制御することにより、注入する液晶のプレチルト角を $0 \sim 90$ 度の範囲で任意に制御できる。

5 また、前記液晶配向膜においては、被膜を構成する分子の末端に Si を含んでいることが好ましい。基板表面への分子の固定がきわめて容易になるからである。

10 前記第 2 番目の目的を達成するため、本発明の第 3 の液晶配向膜の製造方法は、あらかじめ電極を形成した基板の表面を直接または任意の保護膜を形成した後その表面を任意の方向にラビングする工程と、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接
15 触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程とを含み、単分子膜状の液晶配向膜を製造することを特徴とする。

20 このような製造方法によれば、液晶の配向方向はラビングの方向で制御され、液晶のプレチルト角度は単分子膜状の被膜の表面エネルギーで制御され得る信頼性の高い液晶表示素子を構成し得る液晶配向膜を、効率よく製造することができる。

25 前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはアルコキシシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用いることが好ましい。単分子膜状の被膜を製造する上で都合がよいからである。

 また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤として臨界

表面エネルギーの異なる複数種のシリコン系界面活性剤を混合して用いることが好ましい。被膜の臨界表面エネルギーを細かく制御でき、液晶のプレチルト角を制御する上で都合がよいからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部に、3フッ化炭素基($-\text{CF}_3$)、メチル基($-\text{CH}_3$)、ビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、アリル基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$)、フェニレン基($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ハロゲン原子、アルコキシ基($-\text{OR}$; Rはアルキル基を表す。とくに炭素数1~3の範囲のアルキル基が好ましい。)、シアノ基($-\text{CN}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)、水酸基($-\text{OH}$)、カルボニル基($=\text{CO}$)、カルボキシ基($-\text{COO}-$)及びカルボキシル基($-\text{COOH}$)から選ばれる少なくとも一つの有機基を含んでいることが好ましい。臨界表面エネルギーの制御をより正確に行えるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程の後に、有機溶剤で洗浄して、さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い、液切り方向に前記固定された分子を配向させることが好ましい。さらに配向性に優れた液晶配向膜を提供することができるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、分子を配向させた後、さらに偏光膜を介して露光して前記配向された分子を所望の方向に再配向させることが好ましい。より配向性能を向上させることができるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用い、洗浄有機溶媒として水を含まない非水系の有機溶媒を用いることが好ましい。より欠陥の少な

い単分子膜状の液晶配向膜を提供できるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、非水系の有機溶媒として、アルキル基、ふっ化炭素基または塩化炭素基またはシロキサン基を含む溶媒を用いることが好ましい。液切りに都合がよいからである。

5 また、前記液晶配向膜の製造方法においては、ラビング工程の後で界面活性剤分子を一端で固定する工程の前に、多数のSiO基を含む被膜を形成する工程を行い、前記被膜を介して単分子膜状の被膜を形成することが好ましい。より密度の高い単分子膜状の液晶配向膜を提供できるからである。

10 前記第2番目の目的を達成するため、本発明の第3の液晶表示装置は、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる分子で構成された被膜が、液晶用の配向膜として2つの対向させる電極が形成され且つ前記電極表面が直接または任意の薄膜を形成した後ラビングされている基板表面の少なくとも一方の
15 基板の電極側表面に直接または他の被膜を介して間接に形成されており、液晶が前記2つの対向する電極に前記配向膜を介して挟まれていることを特徴とする。

前記液晶表示装置においては、対向させる電極が形成され且つラビングされた2つの基板表面にそれぞれ前記被膜が配向膜として形成されていることが好ましい。よりコントラストの高い液晶表示装置を提供できるからである。

また、前記液晶表示装置は、基板表面の被膜がパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所含んでいることが好ましい。表示視野角を大幅
25 に改良できて好都合であるからである。

また、前記液晶表示装置は、対向する電極が片方の基板表面に形成さ

れている、面内スイッチ（IPS）タイプの表示素子にも有効に利用可能である。

本発明の第3の液晶表示装置の製造方法は、あらかじめマトリックス状に載置された第1の電極群を有する第1の基板を直接または任意の薄膜を形成した後その表面をラビングする工程と、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでい
5 るシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子
10 を基板表面に一端で結合固定する工程と、有機溶剤で洗浄後さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い液切り方向に前記固定された分子を配向させる工程と、前記第1の電極群を有する第1の基板と第2の基板、または第2の電極又は電極群を有する第2の基板を、電極面を内側に
15 して所定の間隙を保ちつつ位置合わせして接着固定する工程と、前記第1と第2の基板の間に所定の液晶を注入する工程を含むことを特徴とする。このような製造方法によれば、前記液晶表示装置を効率よく製造することができる。

前記液晶表示装置の製造方法においては、固定された分子を配向させる工程の後、偏光板を介して所望の方向に偏光した光で露光して前記界面活性剤分子の向きを所望の傾きを有した状態で特定の方向に揃える工
20 程を行うことが好ましい。より配向特性の優れた液晶表示装置を実現できるからである。

また、前記液晶表示装置の製造方法においては、偏光板を介して所望の方向に偏光した光で露光して前記結合された界面活性剤分子の向きを
25 所望の傾きを有した状態で特定の方向に揃える工程において、前記偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する工程を複数回行い、同一面内

の配向膜内でパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所設けることにより、マルチドメイン配向した液晶表示装置を提供することができる。

前記第2番目の目的を達成するため、本発明の第4の液晶配向膜は、
5 所望の電極を形成した基板表面に形成された単分子膜状の被膜であり、
前記被膜の表面がラビングされていることを特徴とする。前記液晶配向膜においては、被膜を構成する分子が炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の
10 表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいることが好ましい。

このような構成にしたことにより、単分子状の被膜であるため膜厚がナノメートルレベルときわめて薄く、且つ、液晶の配向方向はラビングにより制御し、液晶のプレチルト角度は配向膜の臨界表面エネルギーを制御することにより制御することができる液晶配向膜を提供することができる。
15

また、前記液晶配向膜においては、被膜を構成する分子として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシリコン系界面活性剤を混合して用い、固定された被膜が所望の臨界表面エネルギー値になるように制御されていることが好ましい。注入された液晶のプレチルト角を任意に制御する
20 上で都合がよいからである。

また、前記液晶配向膜においては、単分子膜の表面エネルギーを制御する官能基が、3フッ化炭素基(-CF₃)、メチル基(-CH₃)、ビニル基(-CH=CH₂)、アリル基(-CH=CH-)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニル基(-C₆H₅)、フェニレン基(-C₆H₄-)、ハロゲン原子、アルコキシ基(-OR;Rはアルキル基を表す、とくに炭素数1~3の範囲のアルキル
25 基が好ましい。)、シアノ基(-CN)、アミノ基(-NH₂)、水酸基(-OH)、カ

ルボニル基(=C=O)、カルボキシ基(-COOH)及びカルボキシル基(-COOH)から選ばれる少なくとも一つの有機基であることが好ましい。臨界表面エネルギーの制御を容易に行えるからである。なお、被膜の臨界表面エネルギーを15 mN/m～56 mN/mの間で所望の値に制御しておくことが好ましく、このように臨界表面エネルギーを制御することにより、
5 注入する液晶のプレチルト角を0～90度の範囲で任意に制御することができる。

また、前記液晶配向膜においては、被膜を構成する分子の末端にSiを含んでいることが好ましい。基板表面への分子の固定がきわめて容易になるからである。
10

前記第2番目の目的を達成するため、本発明の第4の液晶配向膜の製造方法は、電極を形成した基板を、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み且つ前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系
15 界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程と、表面をラビングする工程とを含み、単分子膜状の液晶配向膜を製造することを特徴とする。

前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基、またはアルコキシシラン基またはイソシアネートシラン基を含むシラン系の界面活性剤を用いることが好ましい。単分子膜状の被膜を製造する上で都合がよいからである。
20

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシリコン系界面活性剤を混合して用いることが好ましい。被膜の臨界表面エネルギーをより細かく制御でき、
25

液晶のプレチルト角度を精度良く制御する上で都合がよいからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部に、3フッ化炭素基(-CF₃)、メチル基(-CH₃)、ビニル基(-CH=CH₂)、アリル基(-CH=CH-)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニル基(-C₆H₅)、フェニレン基(-C₆H₄-)、ハロゲン原子、アルコキシ基(-OR; Rはアルキル基を表す、とくに炭素数1~3の範囲のアルキル基が好ましい。)、シアノ基(-CN)、アミノ基(-NH₂)、水酸基(-OH)、カルボニル基(=CO)、カルボキシ基(-COO-)およびカルボキシル基(-COOH)から選ばれる少なくとも一つの有機基を含むことが好ましい。被膜の臨界表面エネルギーをより細かく制御できるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程の後に、有機溶剤で洗浄して、さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い、液切り方向に前記固定された分子を予備配向させ、その後にラビングを行うことが好ましい。注入した液晶の配向方向をより均一に制御できるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、単分子膜を任意の方向にラビングして前記配向された分子を所望の方向に配向させた後、偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する工程を行い、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所設けることが好ましい。デバイスの表示性能をより向上させることができるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはイソシアネートシラン基を含むシラン系の界面活性剤を用い、洗浄有機溶媒として水を含まない非水系の有機溶媒を用いることが好ましい。より欠陥の少ない単分子膜状の液晶配向膜を提供できるからである。

また、前記液晶配向膜の製造方法においては、非水系の有機溶媒として、アルキル基、フッ化炭素基または塩化炭素基またはシロキサン基を含む溶媒を用いることが好ましい。液切りに都合がよいからである。

5 また、前記液晶配向膜の製造方法においては、界面活性剤分子を一端で固定する工程の前に、多数の SiO 基を含む被膜を形成する工程を行い、この膜を介して単分子膜状の被膜を形成した後ラビングすることが好ましい。より密度の高い単分子膜状の液晶配向膜を提供できるからである。

10 前記第 2 番目の目的を達成するため、本発明の第 4 の液晶表示装置は、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる分子で構成された単分子膜状の被膜がラビングされ、液晶用の配向膜として 2 つの対向させる電極の形成された基板表面の少なくとも一方の基板の電極側表面に直接または他の被膜を介して間接に形成されており、液晶が前記 2 つの対向する電極に前記配向膜を介して挟まれていることを特徴とする。厚みはナノメートルレベルで

15 わめて薄い液晶用配向膜を有し、液晶の配向方向はラビングにより制御され、液晶のプレチルト角度は配向膜の臨界表面エネルギーを制御することにより制御された液晶表示装置を提供できる。

20 前記液晶表示装置においては、対向させる 2 つの電極の形成された基板表面にそれぞれ前記被膜が配向膜として形成されていることが好ましい。コントラストの高い液晶表示装置とすることができるからである。

また、前記液晶表示装置においては、基板表面の被膜がパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所含んでいることが好ましい。表示視野

25 角を大幅に改良できて好都合だからである。

また、前記液晶表示装置は、対向する電極が片方の基板表面に形成さ

れている、面内スイッチ（IPS）タイプの表示素子にも有効に利用可能である。

本発明の第4の液晶表示装置の製造方法は、あらかじめマトリックス状に載置された第1の電極群を有する第1の基板を直接または任意の薄膜を形成した後、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程と、有機溶剤で洗浄後さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い液切り方向に前記固定された分子を予備配向させる工程と、表面をラビングする工程と、前記第1の電極群を有する第1の基板と第2の基板、または第2の電極又は電極群を有する第2の基板を、電極面を内側にして所定の間隙を保ちつつ位置合わせして接着固定する工程と、前記第1と第2の基板の間に所定の液晶を注入する工程を含むことを特徴とする。このような製造方法によれば、表示特性に優れた液晶表示装置を効率よく製造できる。

前記液晶表示装置の製造方法においては、ラビングして前記結合された界面活性剤分子の向きを所望の傾きを有した状態で特定の方向に揃える工程の後、偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する工程を行うことより、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所設けることにより、マルチドメイン配向した液晶表示装置を効率よく提供できる。

25 図面の簡単な説明

図1は、直鎖状炭素鎖とクロロシラン基を有する界面活性剤分子が基

板表面に化学吸着した状態を示す図である。

図 2 は、図 1 に示した基板表面に化学吸着した界面活性剤分子が互いに結合した状態を示す図である。

図 3 は、本発明の第 1 の液晶配向膜の一実施態様を示す図である。

5 図 4 は、本発明の第 1 の液晶配向膜の一実施形態における、直鎖状炭素鎖の重合の反応例を示す図である。

図 5 は、本発明の第 1 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、基板を化学吸着液に浸漬した状態を示す断面図である。

10 図 6 は、本発明の第 1 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、本発明の一実施形態の基板を有機溶剤により洗浄した後、液切りに移行する状態を示す断面図である。

図 7 は、本発明の露光用透明基板の一実施形態における凸凹を設ける方法を示す断面図である。

15 図 8 は、本発明の露光用透明基板の一実施形態における凸凹を設ける別の方法を示す断面図である。

図 9 は、本発明の露光用透明基板の一実施態様を示す断面図である。

図 10 は、本発明の露光用透明基板の一実施形態の凸凹パターンの大きさと配向秩序度の関係を示す図である。

20 図 11 は、本発明の第 1 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、透明基板をマスクとして露光する方法を示す斜視図である。

図 12 は、本発明の第 1 の液晶配向膜が形成された透明基板の一実施態様を示す図である。

図 13 は、本発明の第 1 の液晶表示装置の一実施態様を示す断面図である。

25 図 14 は、本発明の第 2 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、露光用マスクを介して被膜を露光する方法を示す断面図である。

図15は、本発明の第2の液晶配向膜が形成された透明基板の一実施態様を示す断面図である。

図16は、本発明の第2の液晶表示装置の一実施態様を示す断面図である。

5 図17は、本発明の第3の液晶配向膜の製造方法の一実施形態において、基板を化学吸着液に浸漬した状態を示す断面図である。

図18は、本発明の第3の液晶配向膜の製造方法の一実施形態において、基板を有機溶剤により洗浄した後、液切りに移行する状態を示す断面図である。

10 図19は、本発明の第3の液晶配向膜の一実施態様を示す図である。

図20は、本発明の第3の液晶配向膜の製造方法の一実施形態において、偏光膜を介して露光する方法を示す斜視図である。

図21は、本発明の第3の液晶配向膜が形成された透明基板の一実施態様を示す図である。

15 図22は、本発明の第3の液晶配向膜の一実施態様を示す図である。

図23は、本発明の第3の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、クロロシラン単分子膜の形成された状態（空気中の水分との反応前）を示す図である。

20 図24は、本発明の第3の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、シロキサン単分子膜の形成された状態を示す図である。

図25は、本発明の第3の液晶表示装置の一実施態様を示す断面図である。

図26は、本発明の第4の液晶配向膜の製造方法の一実施形態において、基板を化学吸着液に浸漬した状態を示す断面図である。

25 図27は、本発明の第4の液晶配向膜の製造方法の一実施形態において、基板を有機溶剤により洗浄した後、液切りに移行する状態を示す断

面図である。

図 28 は、本発明の第 4 の液晶配向膜の一実施態様を示す図である。

図 29 は、本発明の第 4 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態において、偏光膜を介して露光する方法を示す斜視図である。

5 図 30 は、本発明の第 4 の液晶配向膜が形成された透明基板の一実施態様を示す図である。

図 31 は、本発明の第 4 の液晶配向膜の一実施態様を示す図である。

10 図 32 は、本発明の第 4 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、クロロシラン単分子膜の形成された状態（空気中の水分との反応前）を示す図である。

図 33 は、本発明の第 4 の液晶配向膜の製造方法の一実施形態における、シロキサン単分子膜の形成された状態を示す図である。

図 34 は、本発明の第 4 の液晶表示装置の一実施態様を示す断面図である。

15

発明を実施するための最良の形態

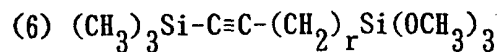
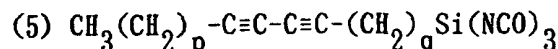
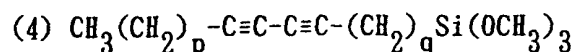
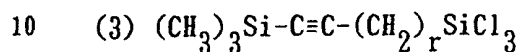
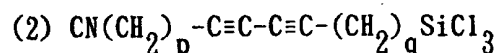
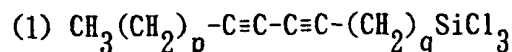
本発明の第 1 の液晶配向膜は、一端が基板の表面に固定された直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子を含んでいる。このような界面活性剤分子としては、直鎖状炭素鎖の末端または一部に、3 フッ化炭素基(-CF₃)、メチル基(-CH₃)、ビニル基(-CH=CH₂)、アリル基(-CH=CH-)、アセチレン基（炭素-炭素の 3 重結合）、フェニル基(-C₆H₅)、フェニレン基(-C₆H₄-)、ハロゲン基、アルコキシ基(-OR; R はアルキル基を表す、特に炭素数 1 ~ 3 の範囲のアルキル基が好ましい。)、シアノ基(-CN)、アミノ基(-NH₂)、水酸基(-OH)、カルボニル基(=CO)、カルボキシ基(-COO-)、カルボキシシル基(-COOH)およびイソシアナート基(-NCO)から選ばれる少なくとも一つの置換基を含む界面活性剤分子を挙げることができる。

20

25

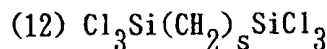
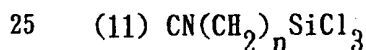
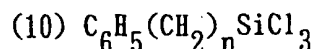
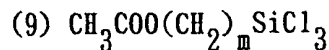
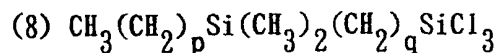
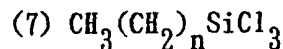
界面活性剤分子としては、クロロシラン基、アルコシキシラン基およびイソシアナートシラン基から選ばれる置換基を分子末端に有する界面活性剤分子が好ましい。

さらに、直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子としては、直鎖状炭素鎖中にジアセチレン基やアセチレン基などの光重合性官能基を含むものが好ましく、具体的には、下記式(1)～(6)に示す界面活性剤分子が好ましい。



ただし、p、qは、0以上の整数であって好ましくは0～10の整数である。また、rは、0以上の整数であって好ましくは2～24の整数である。

上記式(1)～(6)に示したような好適に使用し得る界面活性剤分子は、その他の種類の界面活性剤と混合して用いることが好ましく、この場合のその他の界面活性剤分子としては、下記式(7)～(20)に示す界面活性剤分子を挙げることができる。



- (13) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_t(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (14) $\text{Ha}(\text{CH}_2)_u\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (15) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{NCO})_3$
 (16) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_q\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 5 (17) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (18) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (19) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{NCO})_3$
 (20) $\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

ただし、H a は塩素、臭素、ヨウ素、ふっ素等のハロゲン原子を表し
 10 、m は 0 以上の整数であって好ましくは 7 ~ 24 の整数であり、n は 0
 以上の整数であって好ましくは 0 ~ 24 の整数であり、s は 0 以上の整
 数であって好ましくは 3 ~ 24 の整数であり、t は 0 以上の整数であ
 って好ましくは 1 ~ 10 の整数である。u は 0 以上の整数であって好まし
 くは 1 ~ 24 の整数である。

15 さらに具体的には、下記式(21)~(45)に示す界面活性剤分子を挙げる
 ことができる。

- (21) $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (22) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$
 (23) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-CO-}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
 20 (24) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-COO-}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
 (25) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
 (26) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$
 (27) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (28) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$
 25 (29) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (30) $\text{CN}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$

- (31) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (32) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (33) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (34) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 5 (35) $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
 (36) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
 (37) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
 (38) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
 (39) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$
 10 (40) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (41) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
 (42) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$
 (43) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
 (44) $\text{Cl}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSiCl}_3$
 15 (45) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_4\text{SiCl}_3$

ただし、 C^* は光学活性の不斉炭素を示す。

なお、式(7)～(45)に示した界面活性剤分子を併用する場合には、式(1)～(6)で示したような互いに重合する直鎖状炭素鎖を有する分子の分子長よりも分子長が短いものを選択することが好ましい。

- 20 界面活性剤分子は、有機溶媒、好ましくは非水系の有機溶媒中に加えられて化学吸着液とされる。有機溶媒としては、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基、シロキサン基などを含む溶媒を使用することができるが、さらに具体的には、アルキル基を含むヘキサデカン、フッ化炭素基および／または塩化炭素基を含むフロン、シロキサン基を含むヘキサ
 25 メチルジシロキサンなどを非水系溶媒として用いて水分含有率を低減することが、均一な単分子膜を得るためには好ましい。

化学吸着液を接触させる基板としては、透明のガラス基板、樹脂基板を用いることができ、さらに具体的には、ソーダライムシリケート、ボロシリケート、アルミノシリケートなど各種ガラス基板、ポリエステルフィルムなど各種樹脂基板を用いることができる。

- 5 界面活性剤分子を含む化学吸着液を基板の表面に接触させ、この表面に被膜を形成する際に生ずる一連の化学反応を、界面活性剤分子が前記式(1)で示されるシラン系界面活性剤であり、基板表面の親水性基が水酸基である場合につき、以下に説明する。

- 10 この場合、図5に示すように化学吸着液2を基板1表面に接触させると、クロロシラン基と水酸基との間に脱塩酸反応が生じ、図1に示すようにシロキサン結合により界面活性剤分子が基板表面に固定される。

- 次に、この基板を液2から引き上げ、非水系溶媒によりよく洗浄し、水分を含む空气中に暴露すると、洗浄した後も基板表面に化学吸着し残存している界面活性剤分子と空气中的水分とが脱塩酸反応し、図2のよう
- 15 うに界面活性剤分子が互いにシロキサン結合を介して結合する。

このような工程により形成された被膜は、一端が基板の表面に固定された分子群からなる化学吸着単分子膜であり、この分子群は、シロキサン結合により基板と結合し、また単分子同士が互いに結合しているため、耐剥離性などに優れた特性を有している。

- 20 図3は、式(1)で示されるようなジアセチレン基(a)を含む直鎖状炭素鎖を有し、分子末端にクロロシラン基を有する界面活性剤分子とともに、この分子よりも短い分子である CH_3SiCl_3 を含む化学吸着液を、前述の方法と同様に、基板に接触させ非水系溶剤で洗浄して形成した被膜の分子レベルでの断面を示す図である。

- 25 図3において、直鎖状炭素鎖は、相対的に短い分子により基板に対する傾きが一定の範囲となるように制御されている。このような傾きの制

御は、非水系溶剤の液切りの方向（基板引上げ方向５と逆向きの方向）を一定の方向とすることにより、精度を高めることができる。なお、直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きが制御された図３に示したような被膜自体がすでに液晶に対する配向規制力を有しており、本発明は、このよう
5 な液晶配向膜が有する配向規制力をさらに向上させるものであるという側面を有している。

図３に示したような基板に対する傾きが制御された直鎖状炭素鎖に含まれるジアセチレン基は、露光により重合する際にも一定の規則性を示しながら重合し得る。この規則的な重合は、典型的には、図４に例示したように、ジアセチレン基（a）が互いに付加重合してポリジアセチレン（b）化するものである。ジアセチレン基の重合により直鎖状炭素鎖の基板に対する角度は変化するため、露光による重合を基板の所定の領域においてのみ選択的に行うと、ジアセチレン基が重合した部分と重合
10 していない部分との間には、重合前には存在しなかった凸凹が生じ得る。
15 この現象を利用すれば、例えば、一定の方向に伸長する互いに平行な複数の凸凹を被膜表面に形成することができる。これら同一方向に伸長する凸凹は、サイズが分子レベルで制御された高精度なものであり、液晶に対する配向規制力を向上させるために有効なものとなる。

直鎖状炭素鎖を一次的に配向させて規則的に重合を生じさせるためには、基板洗浄に用いる非水系の溶剤の液切り方向を一定方向とすることが好ましい。例えば、非水系溶剤に浸漬した基板を引き上げて液切りする場合には、図６に示したように、基板表面が鉛直方向と平行となるように基板を引き上げることが好ましい。図３に示した矢印は、図６における矢印５と同様、基板引上げ方向に相当する。もっとも、溶剤の液切り方法は図示した方法に限られるものではなく、乾燥空気などの気体を
20 一定方向から基板表面に吹き付けて同一方向に非水系溶媒を飛散除去す
25

ることとしてもよい。この場合は、非水系溶媒が飛散除去していく方向が液切り方向となる。

5 基板を洗浄する有機溶剤としては、前述した有機溶媒と同様の非水系の溶剤が好ましく、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基、シロキサン基などを含む非水系溶剤を好適に使用することができる。特に制限されるものではないが、具体的には、*n*-ヘキサン、フレオン113、クロロホルム、ヘキサメチレンジアミンなどを用いることができる。

10 被膜を露光するために使用される透光性基板は、0.01~0.5 μ mの幅および深さを有する複数の溝が互いに平行に形成されたものが好ましい。このような凸凹を有する透光性基板は、その凸凹パターン自体が液晶に配向性を付与し得るものであるため、この透光性基板を介しての露光により前記凸凹パターンを被膜に転写することにより、液晶に対する配向規制力をさらに向上させることができる。

15 このような透光性基板を介して露光する場合には、非水系の非水系溶剤の液切り方向に対して、表面の凸凹の伸長方向が直交しないように透光性基板を配置することが好ましい。

20 この透光性基板の材料としては、各種のガラス、樹脂、具体的にはソーダライムシリケートガラス、石英ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などを用いることができる。透光性基板の表面の凸凹は、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などを樹脂などの基板として用いた場合には、従来から液晶配向膜作成用として用いられてきたラビング布で擦ることなどにより形成できる。また、ガラス系の基板を採用した場合には、ガラス板表面にレジスト被膜を形成し、所定のパターンに露光し、現像することなどにより形成できる。なお、凸凹の形成後
25 に、さらに、化学エッチング、プラズマエッチング、スパッタエッチングなどにより基板をエッチングすると、凸凹の溝のアスペクト比を大き

くすることができて好ましい。

図13は、本発明の第1の液晶表示装置の一実施形態を示したものである。この液晶表示装置は、マトリックス状に載置された第1の電極群21とこの電極を駆動するトランジスタ群22とを表面に形成した第1の基板23と、第2の電極25とカラーフィルター群24とを有する第2の基板26とを、第1の電極群21などとカラーフィルター群24とが対向するように配置し、スペーサー28および接着剤29で固定したものである。これら第1の基板23および第2の基板26の対向する表面における電極、薄膜トランジスタ、カラーフィルタなどが形成された領域を含む表面には、本発明の第1の液晶配向膜27が形成されている。この液晶配向膜27は、前記電極などを覆うように形成され、液晶30を挟み込み、液晶30に配向性を付与している。また、基板23、26により構成されるパネルの両側には、このパネルを挟み込むように偏光板31、32が配置されている。このように構成されたデバイスの第1の基板側からバックライト33が全面に照射されながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印Aの方向に映像が表示される。

このような液晶表示装置は、液晶配向膜27の配向方向が、ラビングのような機械的接触手段により制御されるものではなく、前述のように露光を含む手段により制御されるものである点に特色を有する。したがって、表面段差部の存在や大面積化による局地的な液晶配向の不均一化が抑制された液晶表示装置とすることができる。

本発明の第2の液晶配向膜は、露光を含む工程により凸凹が形成された被膜である。このような液晶配向膜の原料としては、感光性樹脂を好適に用いることができる。感光性樹脂としては、露光により、光架橋、光変性、光重合、光分解など何らかの分子構造の変化が生じるものを用

い得るが、ホトレジストとして用いられるものが好ましく、具体的には感光性ポリイミドを含む樹脂が好ましい。

基板としては、透明のガラス基板、樹脂基板を用いることができ、さらに具体的には、ソーダライムシリケート、ボロシリケート、アルミノシリケートなど各種ガラス基板、ポリエステルフィルムなど各種樹脂基板を用いることができる。このような基板表面に、前記感光性樹脂を塗布することによって被膜を形成することができる。

また、液晶配向膜の原料としては、感光性の界面活性剤を用いることができる。このような界面活性剤としては、ジアセチレン基やアセチレン基などの光重合性官能基を含む直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、本発明の第1の液晶配向膜の原料として例示したような界面活性剤が使用可能である。このような界面活性剤を使用した場合の第2の液晶配向膜は、第1の液晶配向膜として前述したものと実質的に同様の実施形態を採り得る。但し、第2の液晶配向膜は、必ずしも単分子膜である必要はない。

このような界面活性剤を使用した場合においては、本発明の第1の液晶配向膜において説明したように、直鎖状炭素鎖に含まれる光重合性官能基が、露光により重合する。この露光による重合を基板の所定の領域においてのみ選択的に行うと、光重合性官能基が重合した部分と重合していない部分との間には、重合前には存在しなかった凸凹が生じ得る。この現象を利用すれば、一定の方向に伸長する複数の凸凹を被膜表面に形成することができる。これら同一方向に伸長する凸凹は、サイズが分子レベルで制御された高精度なものであり、液晶に対する配向規制力を向上させるために有効なものとなる。

被膜を露光する際にマスクとして使用される透光性基板は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の幅および深さを有する複数の溝が互いに平行に形成され

たものが好ましい。このような凸凹を有する透光性基板は、その凸凹パターン自体が液晶に配向性を付与し得るものであるため、この透光性基板を介しての露光により前記凸凹パターンを被膜に転写することにより、液晶に対する配向規制力をさらに向上させることができる。このよう
5 な露光用透光性基板は、第1の液晶配向膜の実施形態で説明したものと同様の材料および加工方法によって作製することができる。

図16は、本発明の第2の液晶表示装置の一実施形態を示したものである。この液晶表示装置は、液晶配向膜127が本発明の第2の液晶配向膜であること以外は、本発明の第1の液晶表示装置と実質的に同様の
10 構造を有するものである。この液晶表示装置においては、液晶配向膜127の凸凹は、ラビングのような機械的接触手段により形成されるのではなく、前述のように露光を含む手段により形成されるものである点に特色を有する。したがって、表面段差部の存在や大面積化による局地的な液晶配向の不均一化が抑制された液晶表示装置とすることができる。

15 本発明の第3の液晶配向膜は、あらかじめ電極が形成され且つ前記電極表面が直接または任意の薄膜が形成された後ラビングされている基板の表面に、単分子膜状の被膜が形成されていることを特徴とする。基板表面に形成され得る任意の薄膜としては、例えば SiO_2 膜が挙げられる。また、ラビングは従来から慣用のラビング布などを用いて実施する
20 ことができる。

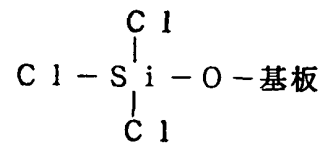
基板としては、透明のガラス基板、樹脂基板を用いることができ、さらに具体的には、ソーダライムシリケート、ボロシリケート、アルミノシリケートなど各種ガラス基板、ポリエステルフィルムなど各種樹脂基板を用いることができる。

25 また、基板には、表面に存在する親水性基の数を増大させる処理を施すことが好ましい。このような処理としては、例えば、基板表面に多数

の SiOH 基を含む被膜を形成する処理が採用できる。このような被膜は、クロシリル基を複数個含む化合物を溶かして吸着溶液を作製して基板表面とこの吸着液とを接触させることにより形成することができる。この被膜形成の機構をクロシリル基を含む化合物として SiCl_4 を使用した場合を例に挙げて説明すると、基板表面に含まれた水酸基と SiCl_4 のクロシリル基が脱塩酸反応し、下記式(46)および/または(47)に示すように、クロシラン基を含む分子がシロキサン結合により基板表面に固定される。

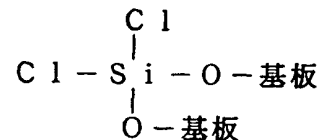
(46)

10



(47)

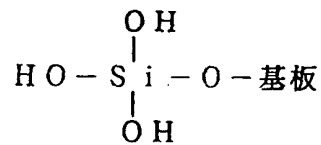
15



さらに空気中の水と反応してクロシリル基が水酸基に変化して、下記式(48)および/または(49)に示すように、表面に水酸基を多数含む化学吸着膜が形成される。

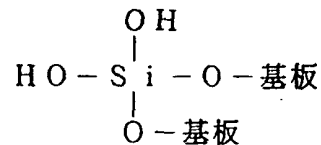
20

(48)



(49)

25



このようなクロロシリル基を複数個含む化合物としては、例えば、 SiCl_4 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_2-\text{SiCl}_3$ 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ (n は整数) が挙げられる。

- 液晶配向膜の原料としては、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、
- 5 その一部に被膜の表面エネルギーを制御し得る官能基を含む界面活性剤分子を用いることができる。表面エネルギーを制御し得る官能基としては、例えば、3フッ化炭素基 ($-\text{CF}_3$)、メチル基 ($-\text{CH}_3$)、ビニル基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、アリル基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン基 (炭素-炭素の3重結合)、フェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$)、フェニレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ハロゲン原子、アルコキシ基 ($-\text{OR}$; R はアルキル基を表す、とくに炭素数1~3の範囲のアルキル基が好ましい。)、シアノ基 ($-\text{CN}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、水酸基 ($-\text{OH}$)、カルボニル基 ($=\text{CO}$)、カルボキシ基 ($-\text{COO}-$) 及びカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) から選ばれる少なくとも一つの有機基あるいは光学活性を有
- 10
- 15 する炭化水素基が挙げられる。

液晶配向膜の原料として用い得る界面活性剤分子としては、クロロシラン基、アルコキシシラン基およびイソシアナートシラン基から選ばれる置換基を末端に有する炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含むものが好ましい。

- 20 末端にクロロシラン基を有する炭素鎖を含む界面活性剤分子としては、下記の一般式(50)~(57)で示される化合物が挙げられる。

(50) $\text{Ha}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ (Ha は塩素、臭素、ヨウ素、ふっ素等のハロゲン原子を表し、 n は整数で1~24が好ましい。)

(51) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ (n は整数で0~24が好ましい。)

- 25 (52) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_q\text{SiCl}_3$ (p, q は整数で0~10が好ましい。)

- (53) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{SiCl}_3$ (mは整数で7～24が好ましい。)
- (54) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ (nは整数で0～24が好ましい。)
- (55) $\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ (nは整数で0～24が好ましい。)
- (56) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ (nは整数で3～24が好ましい。)
- 5 (57) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ (nは整数で1～10が好ましい。)

末端にアルコキシシリル基またはイソシアネートシリル基を有する炭素鎖を含む界面活性剤としては、下記の一般式(58)～(64)で示される化合物が挙げられる。

- 10 (58) $\text{Ha}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Haは塩素、臭素、ヨウ素、ふっ素等のハロゲン原子を表し、nは整数で1～24が好ましい。)
- (59) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{NCO})_3$ (nは整数で0～24が好ましい。)
- (60) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_q\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (p, qは整数で0-10が好ましい。)
- 15 (61) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (mは整数で7～24が好ましい。)
- (62) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (mは整数で7～24が好ましい。)
- (63) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{NCO})_3$ (nは整数で0～24が好ましい。)
- (64) $\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (nは整数で0～24が好ましい。)

- 更に具体的には、下記式(65)～(88)に示す化合物を例示することができる。
- 20

- (65) $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
- (66) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$
- (67) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- (68) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- 25 (69) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
- (70) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$

- (71) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (72) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$
 (73) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (74) $\text{CN}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$
 5 (75) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$
 (76) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (77) $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (78) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 (79) $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
 10 (80) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
 (81) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
 (82) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
 (83) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$
 (84) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 15 (85) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ (C^* は光学活性の不斉炭素を示す。)
 (86) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$ (C^* は光学活性の不斉炭素を示す。)
 (87) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}\equiv\text{C-}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
 20 (88) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$

末端にクロロシリル基、アルコキシシラン基またはイソシアネートシラン基を含むシロキサン結合鎖を含む界面活性剤としては、具体的には、下記式(89)~(90)に示す化合物を例示することができる。

- (89) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
 25 (90) $\text{Cl}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSiCl}_3$

また、液晶配向膜の原料となる界面活性剤として、表面エネルギーの

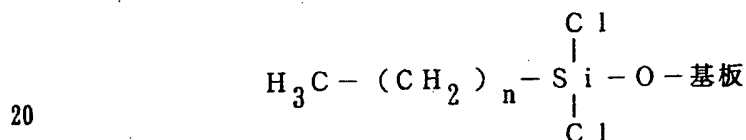
異なる複数種の界面活性剤を混合して使用することにより、配向膜の表面エネルギーを制御することができる。

5 界面活性剤分子は、有機溶媒、好ましくは非水系の有機溶媒中に加えられて化学吸着液とされる。有機溶媒としては、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基、シロキサン基などを含む溶媒を使用することができるが、さらに具体的には、アルキル基を含むヘキサデカン、フッ化炭素基および／または塩化炭素基を含むフロン、シロキサン基を含むヘキサメチルジシロキサンなどを非水系溶媒として用いて水分含有率を低減することが、均一な単分子膜を得るためには好ましい。

10 この化学吸着液を基板の表面に接触させ、界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させて、基板表面に被膜を形成する。一連の化学反応を、界面活性剤分子が前記式(51)で示されるシラン系界面活性剤であり、基板表面の親水性基が水酸基である場合につき、以下に説明する。

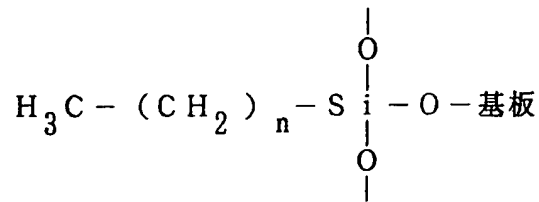
15 化学吸着液を基板表面に接触させると、クロロシラン基と水酸基との間に脱塩酸反応が生じて下記式(91)に示すようなシロキサン結合により界面活性剤分子が基板表面に固定される。

(91)



25 次に、この基板を液から引き上げた後、水分を含む空气中に暴露すると、基板表面に化学吸着している界面活性剤分子と空气中的水分とが脱塩酸反応し、下記式(92)に示すようにシロキサン結合が生じる。

(92)



5

このような工程により形成された被膜は、一端が基板の表面に固定された分子群からなる化学吸着単分子膜であり、この分子群は、シロキサン結合により基板と結合し、また単分子同士が互いに結合しているため、耐剥離性などに優れた特性を有している。

10

吸着膜と基板を接触させる方法としては、基板を吸着液に浸漬する方法などが利用できる。また、被膜を選択的に形成したい場合には、印刷機を用いて所望のパターンで基板表面に吸着液を印刷する方法、または、あらかじめ基板表面をレジストで選択的に覆って置いた後化学吸着工程を全面に行ってからレジストを除く方法などが利用できる。この場合、化学吸着された膜は有機溶媒では剥離しないので、有機溶媒で溶解除去できるレジストを使用することが好ましい。

15

また、基板と吸着液とを接触させて界面活性剤分子を固定した後、基板を有機溶剤で洗浄し、基板を所望の方向に立てて液切りを行うことが好ましい。これにより、基板に固定された界面活性剤分子を溶剤の液切りの方向に配向させることによって、液晶配向膜の配向性を向上させることができる。洗浄用の有機溶剤としては、水を含まず界面活性剤を溶かす溶媒ならどのような溶媒でも使用可能であるが、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基、シロキサン基などを含む非水系溶剤を好適に使用することができる。特に制限されるものではないが、具体的には、n-ヘキサン、フレオン113、クロロホルム、ヘキサメチレンジアミン

20

25

、ヘキサメチルジシロキサンなどを用いることができる。

また、基板に固定された界面活性剤分子は、偏光膜を介して露光することによって、その偏光方向に再配向させることができる。なお、このとき、分子の再配向後の配向方向を一方向に揃えるためには、偏光方向を再配向前の配向方向と完全に 90° で交差するのではなく、多少、好ましくは数度以上ずらす方が良い。この場合、最大、再配向前の配向方向と平行になるように偏光方向を合わせることもできる。完全に 90° に交差させれば、個々の分子が2方向に向いてしまう場合があるからである。また、選択的に配向方向を変えたい場合には、所望のマスクを偏光板に重ねて露光する工程を複数回行う方法を採用ことができ、このような方法によれば、きわめて容易にパターン状に配向方向の異なる単分子膜状のマルチドメイン液晶配向膜を作製できる。

図25は、本発明の第3の液晶表示装置の一実施形態を各々示したものである。この液晶表示装置は、マトリックス状に載置された第1の電極群221とこの電極を駆動するトランジスター群222とを表面に形成した第1の基板223と、第2の電極225とカラーフィルター群224とを有する第2の基板226とを、第1の電極群221などとカラーフィルター群224とが対向するように配置し、スペーサー228および接着剤229で固定したものである。これら第1の基板223および第2の基板226の対向する表面における電極、薄膜トランジスタ、カラーフィルタなどが形成された領域を含む表面には、本発明による液晶配向膜227が形成されている。この液晶配向膜227は、前記電極などを覆うように形成され、液晶230を挟み込んでいる。また、基板223、226により構成されるパネルの両側には、このパネルを挟み込むように偏光板231、232が配置されている。このように構成されたデバイスの第1の基板側からバックライト233が全面に照射され

ながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印 A の方向に映像が表示される。

このような液晶表示装置においては、液晶 230 の配向方向はラビングの方向に制御されている。また、液晶 230 のプレチルト角度は液晶
5 配向膜の臨界表面エネルギーにより制御されている。

本発明の第 4 の液晶配向膜は、所望の電極を形成した基板表面に形成された単分子膜状の被膜であり、前記被膜の表面がラビングされていることを特徴とする。つまり、第 3 の液晶配向膜においては液晶配向膜を構成する被膜を形成する工程の前の基板表面に対してラビングが実施さ
10 れるが、それに代えて、第 4 の液晶配向膜においては液晶配向膜を構成する被膜を形成する工程の後、その被膜表面に対してラビングが実施される。

第 4 の液晶配向膜は、ラビング工程を除いて、本発明の第 3 の液晶配向膜と実質的に同様の材料及び方法にて作製し得る。簡単に説明すれば
15 、液晶配向膜を形成する材料としては、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系界面活性剤を用いることができる。被膜の形成は、このような界面活性剤を用いて化学吸着液を作製し、化学吸着液と基板とを接触させて吸
20 着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させることにより、界面活性剤分子を基板表面に固定する方法が採用できる。また、基板と吸着液とを接触させて界面活性剤分子を固定した後、基板を有機溶剤で洗浄し、基板を所望の方向に立てて液切りを行うことが好ましい。

前述したように、基板に固定された後有機溶剤で洗浄された界面活性
25 剤分子は、洗浄用有機溶媒の液切り方向に配向している。第 4 の液晶配向膜においては、この後に界面活性剤被膜表面をラビングする工程が実

施されることにより、界面活性剤分子はこのラビング方向に配向する。
更に、第3の液晶配向膜と同様に、偏光膜を介して露光することにより、
基板に固定された界面活性剤分子を再配向させることができる。なお、
ラビングは、慣用のラビング布などにより実施することができる。

- 5 図34は、本発明の第4の液晶表示装置の一実施形態を示したものである。この液晶表示装置は、液晶配向膜327が本発明の第4の液晶配向膜であること以外は、本発明の第3の液晶表示装置と実質的に同様の構造を有するものである。このような液晶表示装置においては、液晶330の配向方向はラビングの方向に制御されている。また、液晶330のプレチルト角度は液晶配向膜の臨界面エネルギーにより制御されている。

(実施例1)

- まず、以下の実施例により露光用マスクに適した透光性基板を作製した。

- 図7に示すように、洗剤を用いて超音波洗浄したアクリル透明基板12の表面11をこのアクリル板よりも硬度が高いナイロン布13（繊維径16～20 μ m、毛の長さ3mm）により、押し込み0.4mm、スピード500m/分で基板表面を同一方向に擦ってラビング処理を施した。この基板表面を走査型電子顕微鏡により観察すると、略同一方向に向いた凸凹が多数形成されており、この凹部（溝部分）の幅および深さは、概ね0.01～0.5 μ mの範囲であった。このようにして作製した透明な露光用マスクの表面にネマチック液晶（メルク社製；ZLI4792）を塗りつけたところ、ラビング方向にきれいに液晶が配向し、
25 この凸凹面が液晶配向作用を有することが確認できた。

また、基板としてアクリル板に代えてポリカーボネート板を用い、液

晶配向膜作成用のラビング布で前記と同様に擦ることでも、液晶配向作用を有する $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の多数の略同一方向に向いた凸凹形状を表面に有する透光性基板（露光用マスク）を作成できた。

比較のために、ナイロン布に代えてスコッチスポンジ（住友スリーエム社製）を用いた他は前記と同様にして透光性基板を作製したところ、
5 表面に多数の略同一方向に向いた凸凹を形成することはできたが、光透過度が劣化した。表面に形成された溝部の幅および深さは概ね $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあった。この基板表面に前記ネマチック液晶を塗りつけたところ、液晶は、溝が部分的に折り重なって形成された $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さな溝部において部分的に配向したものの、その他の表面においてはほとんど配向しなかった。
10

さらに、比較のために、ナイロン布を用いた前記実施例において、押し込み量を 0.05 mm にした他は同様にして凸凹を作製したところ、アクリル板は全く失透せず、表面に少数の略同一方向に向いた溝がまばらに形成された。この溝の幅および深さは概ね $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ （ $1 \sim 10 \text{ nm}$ ）であった。この基板表面に前記ネマチック液晶を塗りつけてみたが液晶はラビング方向にまばらに配向するのみであった。
15

（実施例2）

20 さらに、以下の実施例により露光用マスクとして適した透光性基板を作製した。

洗剤を用いて超音波洗浄したA4サイズの白板ガラス基板の表面に、レジストとしてPDUR-P-14（東京応化工業社製）を $0.5 \mu\text{m}$ 厚に塗布してレジスト被膜を形成した。図8に示すように、このレジスト被膜16の全面を、 $0.4 \mu\text{m}$ 幅の白黒パターンを有する5cm角のクロムマスク18を用い、KrFエキシマーレーザー露光装置によりステ
25

アップ・アンド・リピート露光 ($100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$) を繰り返して露光した。この際の露光は、継ぎ目が数mm重なり合うようにマスクの位置合わせを行った。その後、現像液NMD3 (東京応化工業社製) により現像し、純水によりリンスしたところ、図9に示したような、光に対して回折作用のある凸凹であって $0.4 \mu\text{m}$ 幅の溝 (すなわち、 1250 本/mmの回折格子) を有するレジスト薄膜17がガラス板15表面に形成された透光性基板 (露光用マスク) が得られた。この基板表面にネマチック液晶 (メルク社製; ZLI4792) を塗りつけるとパターンの筋に沿ってきれいに液晶が配向することが確認できた。継ぎ目においても液晶は同様に配向した。

レジスト被膜に転写するクロムマスクのパターンピッチを代えた他は、同様の実験を繰り返し、図10に示した結果を得た。図10から明らかなように、幅および深さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下の溝を同一方向に形成すると、液晶に対する配向規制力が優れた表面形状が得られることが確認された。また、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下の溝をラビング法で作成した場合、液晶が配向することは確認できたものの、この溝を基板全面に亘って均一に形成することは困難であり実用性に欠けるものであった。なお、図10に示すTは配向膜評価時のサンプル温度を示すものである。

各種の基板材料を用いて同様の実験を実施したところ、基板としては、
、ボロシリケートガラス、石英ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などを利用できることが確認された。また、 $0.5 \mu\text{m}$ パターン以下の回折格子パターンを形成するための露光用光源として、KrFエキシマーレーザー光に代えて紫外線、遠紫外線を利用できることが確認された。また、微細な凸凹が形成できればよいので、レジストは、ポジ型でもネガ型でも構わない。

また、現像後、さらに基板をArガスを用いてスパッタエッチングし

たり、あるいは CF_4 ガスを用いてプラズマエッチングして溝の深さを深くすると、溝のアスペクト比を大きくすることができ、配向規制力を向上させることができた。なお、基材にガラス板や石英板を用いた場合には、フッ酸系の液を用いて化学エッチングすることでも同様の結果を得た。

(実施例 3)

次に、前記実施例 1 で作製した露光用マスクを利用して基板表面に液晶配向膜を形成した。

10 表面に透明電極を形成したガラス基板（表面に水酸基を多数含む。）を準備し、よく洗浄脱脂した。次に、イエロールーム（紫外線を感光する感光性材料を取り扱うための部屋）内において、下記化学式(93)により示されるシラン系界面活性剤と、 CH_3SiCl_3 とをモル比で 1 : 2 となるように混合し、この混合物が 1 重量％程度の濃度となるように非水系の溶媒に溶かして化学吸着液とした。このときの非水系の溶媒としては、
15 よく脱水したヘキサデカンを用いた。

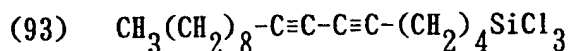


図 5 に示したように、乾燥雰囲気中（相対湿度 30％以下）において、ガラス基板 1 をこの化学吸着液 2 に 1 時間程度浸漬した。ガラス基板
20 1 を化学吸着液 2 から引き上げ、図 6 に示したようによく脱水した非水系の溶媒である n-ヘキサン 3 で洗浄し、基板を垂直方向に立てた状態で洗浄液より引き上げ、この状態で液切りした。この一連の工程により、膜厚が約 2 nm の化学吸着膜が形成された。なお、浸漬せずに吸着液を塗布することとしてもよい。

25 この化学吸着膜は、上記化学式(93)により示されるクロロシラン系界面活性剤および CH_3SiCl_3 に含まれるクロロシラン基と、ガラス基板表面

の水酸基との間に脱塩酸反応が生じることにより形成された化学吸着単分子膜であり、この単分子膜に含まれる直鎖状炭化水素基は、図3と同様に、非水系溶剤の液切り方向に一次配向しているものである。

その後、図11に示したように、実施例1で作成したマスクと同様の露光用マスク7を、基板引き上げ方向5とラビング方向6とが直交には近いが正確には直交しないように、基板に近接配置し、365nmの紫外線(UV光8)により200mJ/cm²の強度で露光して、前記ラビングマスクのパターンを単分子膜に転写した。

このようにして作成された単分子膜表面をAFM(原子間力走査顕微鏡)を用いて観察すると、図12に示したように、多数の略同一方向に向いた幅が0.01~0.5μmであって分子レベルの深さを有する凸凹がマスクのラビング方向6に沿って多数形成されていることが確認できた。

なお、露光用マスク7による露光工程において、基板引き上げ方向5とラビング方向6との角度を種々変化させてみたところ、両者が正確に直交していなければ、略同一方向に伸長する凸凹を形成できることが確認できた。

さらに、この基板2枚を用い、化学吸着単分子膜が対向するように組み合わせて、アンチパラレル配向するように20μmギャップの液晶セルを組み立て、前記ネマチック液晶を注入して配向状態を確認した。注入した液晶分子は、基板面に対してプレチルト角約73°で、化学吸着された前記単分子膜のラビングパターンに沿ってほぼ配向していた。

また、所望のマスクを前記露光用のマスクに重ねて露光する工程を複数回行うことできわめて容易にパターン状に配向方向の異なる単分子膜状の液晶配向膜(すなわち、マルチドメイン配向用の配向膜)を作製することができた。

(実施例 4)

次に、前記実施例 3 で作製した液晶配向膜を用いて液晶表示デバイスを製造した。

まず、図 1 3 に示したと同様に、マトリックス状に載置された第 1 の電極群とこの電極を駆動するトランジスター群を有する第 1 の基板上、
5 および第 1 の電極群と対向するように載置したカラーフィルター群と第 2 の電極を有する第 2 の基板上に、実施例 3 と同様の方法で、単分子膜状の液晶配向膜を製造した。

次に、前記第 1 と第 2 の基板とを電極が対向するように位置合わせして
10 スペースと接着剤で約 $5 \mu\text{m}$ のギャップを構成するように固定した。その後、前記第 1 と第 2 の基板に前記 TN 液晶を注入した後、偏光板を組み合わせて表示素子を完成した。

このようなデバイスは、バックライトを全面に照射しながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印 A の方向に映像
15 を表示できた。

この実施例のように対向させる 2 つの電極の形成された基板表面にそれぞれ前記被膜を配向膜として形成しておくこと TN 型の液晶表示装置を提供できる。また、本実施例の方法は、TN 型の液晶表示装置以外の対向する電極が片方の基板表面に形成されている IPS (インプレインスイッチング) 型の液晶表示装置にも適用可能であった。
20

(実施例 5)

実施例 3 の光照射工程において、前記露光マスクに各々の画素を市松状に 4 分割するパターン状のマスクを重ねて露光する工程を溝状パターンの方向を変えて 2 回行くと、同一画素内でパターン状に配向方向の異なる部分を 4 箇所設けることができた。そして、この配向膜を形成した
25

基板を用いると液晶表示装置の視野角を大幅に改善することができた。

(実施例 6)

前記実施例 2 で作製した露光用マスクを利用して基板表面に別の液晶
5 配向膜を形成した。

表面に透明電極を形成したホウケイ酸ガラス基板を準備し、あらかじめよく洗浄脱脂した。次に、感光性のポリイミド樹脂（東レ社製ホトニース）を塗布して $0.1 \mu\text{m}$ の厚さの被膜を形成した。その後、図 1 4
10 に示したように、実施例 2 と同様にして作成した露光用マスク 1 5 を介し、 365 nm の紫外線 1 0 7 により、ガラス基板 1 0 1 上の被膜 1 0 4 を約 500 mJ/cm^2 で密着露光した。さらに、専用の現像液、リンス液を用いて現像、リンスを行い、露光用マスク 1 5 のマスクパターンをポリイミド樹脂膜に転写した。図 1 5 に示したように、このようにして作成されたポリイミド樹脂膜 1 0 4 の表面には、筋状の互いに平行な凸凹が多数形成されていた。この凸凹のピッチ（サイクル）は約 0
15 . $8 \mu\text{m}$ （各凸部凹部の幅としては約 $0.4 \mu\text{m}$ ）であり、深さは約 $0.05 \mu\text{m}$ であった。

この基板表面にネマチック液晶を塗布すると、液晶はパターンに沿って配向することが確かめられた。さらに、この状態の基板 2 枚を用い、
20 配向膜が向かい合うように組み合わせて、アンチパラレル配向するように $20 \mu\text{m}$ ギャップの液晶セルを組み立て、前記ネマチック液晶を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子が筋状の凸凹に沿って基板に対しておよそプレチルト角 5° で配向していた。

このように、被膜を構成する物質として感光性のポリマーを用い、液
25 晶が配向することが確かめられている筋状の凸凹パターンを有するマスクを介して露光現像すると、このパターンが膜表面に転写されて、液晶

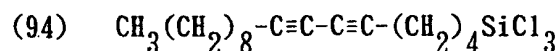
配向膜とすることができることが確認された。

5 なお、感光性を有していない樹脂を用いた場合にでも、KrFエキシマレーザを用い248nmの遠紫外線で露光時間を10～100倍程度長くすると、樹脂表面に部分的な分解または重合が生じ、その結果として同様の微細な凸凹が形成され、同様の配向作用を示す被膜が形成でき
ることが確認された。

(実施例7)

10 さらに、前記実施例2で作製した露光用マスクを利用して基板表面に別の液晶配向膜を形成した。

表面に透明電極を形成したガラス基板（表面に水酸基を多数含む。）を準備し、よく洗浄脱脂した。次に、イエロールーム内において、下記化学式(94)により示されるシラン系界面活性剤と、 CH_3SiCl_3 とをモル比で1：2となるように混合し、この混合物が1重量％程度の濃度となる
15 ように非水系の溶媒に溶かして化学吸着液とした。このときの非水系の溶媒としては、よく脱水したヘキサデカンを用いた。



乾燥雰囲気中（相対湿度30％以下）において、ガラス基板をこの化学吸着液に1時間程度浸漬した。ガラス基板を化学吸着液から引き上げ
20 、ガラス基板表面にジアセチレン基を有する界面活性剤分子を含む化学吸着ポリマー膜を形成した。次に実施例6と同様にして、前記化学吸着ポリマー膜を露光し、現像し、リンスしたところ、実施例6と同様の液晶に対する配向規制力を有する膜とすることができた。

25 (実施例8)

次に、前記実施例6で作製した液晶配向膜を用いて液晶表示デバイス

を製造した。

まず、図16に示したと同様に、マトリックス状に載置された第1の電極群とこの電極を駆動するトランジスター群を有する第1の基板上、および第1の電極群と対向するように載置したカラーフィルター群と第2の電極を有する第2の基板上に、実施例6と同様の方法より、液晶配向膜を製造した。

次に、前記第1と第2の基板とを電極が対向するように位置合わせしてスペーサーと接着剤で約5 μ mのギャップを構成するように固定した。その後、前記第1と第2の基板に前記TN液晶（メルク社製；ZLI 4792）を注入した後、偏光板を組み合わせて表示素子を完成した。

このようなデバイスは、バックライトを全面に照射しながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印Aの方向に映像を表示できた。

この実施例のように対向させる2つの電極の形成された基板表面にそれぞれ前記被膜を配向膜として形成しておくことTN型の液晶表示装置を提供できる。また、本実施例の方法は、TN型の液晶表示装置以外の対向する電極が片方の基板表面に形成されているIPS（インプレインスイッチング）型の液晶表示装置にも適用可能であった。

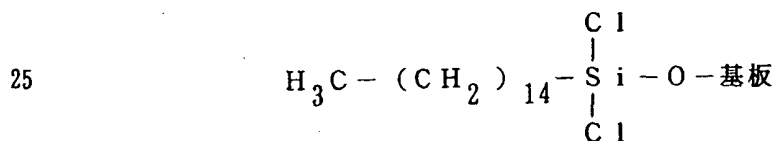
20 (実施例9)

実施例6の光照射工程において、前記露光マスクに各々の画素を市松状に4分割するパターン状のマスクを重ねて露光する工程を溝状パターンの方向を変えて2回行くと、同一画素内でパターン状に配向方向の異なる部分を4箇所設けることができた。そして、この配向膜を形成した基板を用いると液晶表示装置の視野角を大幅に改善することができた。

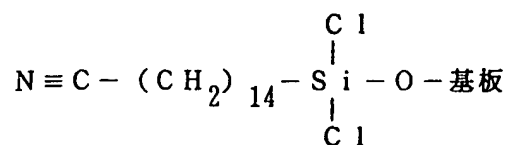
(実施例 10)

表面に透明電極の形成されたガラス基板 201 (表面に水酸基を多数含む) を準備し、あらかじめよく洗浄脱脂した後、ゾルゲル法を用いて約 $0.1 \mu\text{m}$ の厚みで SiO_2 の保護膜を形成した後加熱硬化した。その後、表面を一般の液晶表示装置製造工場で用いられているレーヨン製ラビング布を用いて、押し込み深さ 0.3 mm 、スピード 80 m/分 で希望する配向方向に向けてラビングを行った。次に、末端に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を一つ組み込んだ直鎖状炭化水素基及び Si を含むシラン系界面活性剤 (以下、化学吸着化合物ともいう。)、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ (モル比で $1:1$ に混合して用いた) を用い、 1 重量% 程度の濃度で非水系の溶媒に溶かして化学吸着溶液を調製した。非水系溶媒としては、良く脱水したヘキサデカンを用いた。このようにして調製された溶液を吸着溶液 202 とし、この吸着溶液 202 の中に、乾燥雰囲気中 (相対湿度 30% 以下) で前記基板 201 を 1 時間程度浸漬 (塗布しても良い。) した (図 17)。その後、吸着液から引き上げて、良く脱水した水を含まない非水系の溶媒である n -ヘキサン 203 で洗浄した後、基板を所望の方向 (液切り方向) に立てた状態で洗浄液より引き上げて液切りし、水分を含む空气中に暴露した (図 18)。以上の一連の工程で、前記クロロシラン系界面活性剤の SiCl 基と前記基板表面の水酸基とで脱塩酸反応が生じ、基板表面で下記式 (95) 及び (96) の結合が生成された。さらに、空気中の水分と反応して式 (97) 及び (98) の結合が生成された。

(95)

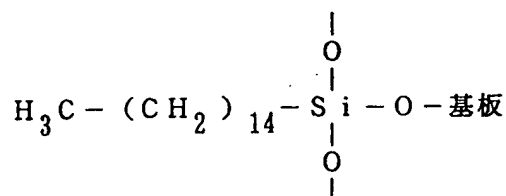


(96)



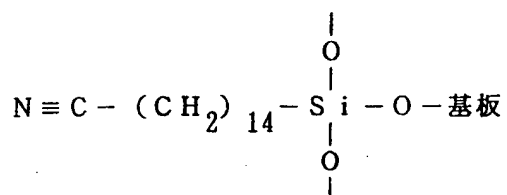
5

(97)



10

(98)



15

20 以上の処理により、前記クロロシラン系界面活性剤が反応してなる化学吸着単分子膜 204 があらかじめラビングされた基板の表面の水酸基が含まれていた部分にシロキサンの共有結合を介して化学結合した状態で、約 1.5 nm の膜厚で単分子膜状に形成された。なお、このとき化学吸着膜の臨界表面エネルギーは約 27 mN/m であった。また、単分子膜内の直鎖状炭素炭化水素基は、液切り引き上げ方向と反対方向（す
 25 なわち液切り方向）に配向していた。

さらに、この状態の基板 2 枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように

組み合わせて、アンチパラレル配向するように20ミクロンギャップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶（ZLI4792；メルク社製）を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子は、洗浄引き上げにより予備配向された吸着分子に沿って配向するのではなくラビング方向に沿って配向した。また、プレチルト角度は、化学吸着された分子の表面エネルギーに依存して、基板に対して約65°でほぼ配向していた（図19）。

さらに、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の組成を1：0～0：1（好ましくは10：1～1：50）で変えると、臨界表面エネルギーは20mN/mから29mN/mに変化し、配向方向はラビング方向で制御された状態で、且つそれぞれプレチルト角のみ90°から40°の範囲で任意に制御できた。さらに、化学吸着化合物としてフッ素を含む界面活性剤、たとえば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を添加して行くと、臨界表面エネルギーは15mN/mまで小さくできた。

このとき、ラビングではあらかじめ形成した一般に用いられているポリイミド樹脂などに比べて硬度が高い SiO_2 の保護膜をこするので、ほとんど傷つくことはなかった。なお、配向方向がラビング方向に依存した理由は、単分子膜は極めて薄いので、ラビングにより形成された下地保護膜の分子レベルでの凸凹が単分子膜により緩和されることがないため、すなわち、ラビングの効果が単分子膜表面まで影響して配向方向を決定するためと考えられた。一方、プレチルト角が形成された単分子膜の種類に依存したのは、単分子膜の種類により表面エネルギーが異なっていたためと考えられた。

なお、本実施例では、得られる膜の臨界表面エネルギーが異なり、且つ、炭素鎖長が $-(\text{CH}_2)_{14}-$ と同じ長さのシラン系界面活性剤を用いたが、炭素鎖長の長さが異なる（例えば、 $-(\text{CH}_2)_n-$ ；nは1から30の範囲

の整数) 界面活性剤を混合して用いれば、さらにプレチルト角配向規制力を高められた。

一方、同様に処理したこの状態の基板を2枚を用い、それぞれ液切り
引上げ方向205とほぼ直交する方向に偏光方向213が向くように偏
5 光板(HNP-B)206(ポラロイド社製)を基板に重ねてセットし
、500Wの超高圧水銀灯の365nm(i線)の光207(偏光膜透
過後3.6mW/cm²)を用いて950mJ照射した(図20)。

さらに、この状態の基板2枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように
組み合わせ、照射部がアンチパラレル配向するように20ミクロンギ
10 ャップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶(ZLI4792;メル
ク社製)を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子は未照射
部ではラビング方向に沿って配向し、照射部では、偏光方向に沿って配
向していた。

また、照射部における、前記化学吸着単分子膜204'中の直鎖状炭
15 素鎖の配向方向を調べると、臨界面エネルギーとチルト角は変わらな
かったが配向方向208は液切り方向とは異なり偏光方向213とほぼ
平行方向に変化し、しかも配向ばらつきも液切り引き上げ後の状態より
改善されていた(図21および22)。なお、図中、209は透明電極
を表わす。

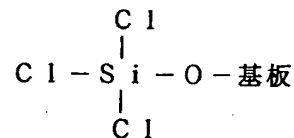
20 なお、上記実施例では、露光に用いる光として超高圧水銀灯のi線で
ある365nmの光を用いたが、膜物質の光の吸収度合いに応じて、K
rFエキシマレーザーで得られる248nmの光や、436nm、40
5nm、254nmの光を用いることも可能であった。特に、248n
mや254nmの光は大部分の物質に吸収され易いため配向効率が高か
25 った。

(実施例 11)

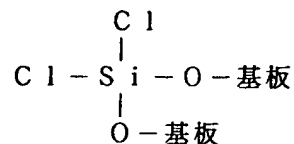
実施例 10 において、ラビング工程後で炭素鎖やシロキサン結合鎖を含む界面活性剤分子の化学吸着を行う工程の前に、クロロシリル基を複数個含む化合物を溶かして作製した吸着溶液を作り、ドライ雰囲気中で浸漬した。すると、基板表面に含まれた水酸基とクロロシリル基を複数個含む化合物のクロロシリル基が脱塩酸反応した。その後、さらに水と反応させると残ったクロロシリル基が水酸基に変化して、表面に水酸基を多数含む化学吸着膜が形成された。

たとえば、クロル基を複数個含むシリル化合物として SiCl_4 を用い n-オクタンに溶かして吸着液を作製し、乾燥雰囲気中で基板を浸漬すると、表面には $-\text{OH}$ 基が含まれているので、界面で脱塩酸反応が生じ下記式 (99) 及び/または (100) が形成され、クロロシラン分子 211 が $-\text{SiO}-$ 結合を介して基板表面に固定される。

(99)



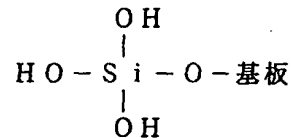
(100)



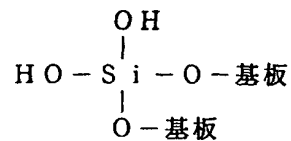
その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄すると、基板と反応

していない余分の SiCl_4 分子は除去される (図 23)。さらに空気中に取りだし水と反応させると、表面に下記式 (101) 及び/または (102) で示される多数の SiO 結合を含むシロキサン単分子吸着膜 212 が得られた (図 24)。

5 (101)



10 (102)



15

このとき、非水系の溶媒、例えばクロロホルムで洗浄する工程を省けば、非常に薄い 10 nm くらいの膜厚のポリシロキサン化学吸着膜が形成された。

なお、このときできたシロキサン単分子膜 212 も基板とは $-\text{SiO}$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無かった。また、得られた単分子膜は表面に SiOH 結合を数多く持ち、当初の $-\text{OH}$ 基の約 2～3 倍程度の数が生成された。この状態での処理部は、極めて親水性が高かった。

この状態で、実施例 10 と同様の界面活性剤を用いて化学吸着工程を行うと、図 19 と同様の界面活性剤が反応してなる炭素鎖を含む化学吸着単分子膜が、前記シロキサン単分子膜 212 を介してシロキサンの共

有結合で化学結合した状態で約1.5 nmの膜厚で形成された。このとき、界面活性剤の吸着前の基材表面の吸着サイト（この場合はOH基）は、実施例10に比べて約2～3倍程度と多いため、実施例10の場合に比べより吸着分子密度を大きくできた。また、処理部は親油性となった。なお、このときの化学吸着膜中の分子密度は異なるが液切り引き上げ方向と反対方向、すなわち液切り方向に配向していた。また、このときの臨界面エネルギーは28 mN/mであった。

この状態の基板2枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように組み合わせて、アンチパラレル配向するように20ミクロンギャップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶（ZLI4792；メルク社製）を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子がラビング方向に沿って配向し、且つ基板に対してプレチルト角約46°で配向することが確認できた。

さらに、別の液切り後の基板を用い、液切り引上げ方向とほぼ直交する方向に偏光方向が向くように偏光板を基板に重ねて、KrFエキシマレーザーの248 nmの光を800 mJで半面照射した。その後、前記化学吸着単分子膜中の直鎖状炭素鎖の配向方向を調べると配向方向は液切り引上げ方向とほぼ直交する方向に変化し、しかも配向ばらつきも改善されていた。なお、未照射部では直鎖状炭素鎖の配向方向は照射前と全く変わらなかった。

そこでこの状態の基板2枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように組み合わせて、照射部がアンチパラレル配向するように20ミクロンギャップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶（ZLI4792；メルク社製）を注入して配向状態を確認すると、未照射部では配向方向はラビング方向と平行のままであり変わらなかったが。照射部では注入した液晶分子が偏光方向に沿って基板に対してプレチルト角約45°で配向す

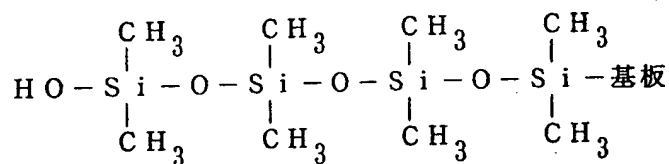
ることが確認できた。

(実施例 12)

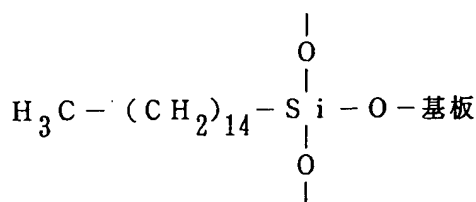
実施例 10 において、化学吸着物質として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の代わりに、 $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ を 1 : 0 ~ 0 : 1 の間で混合して用いた場合、臨界面エネルギーは混合比に応じて 35 mN/m から 21 mN/m の範囲で制御できた。さらに、セルを組立、同様の液晶を注入すると、液晶の配向方向はラビング方向と平行で、プレチルト角は 5 度から 90 度の範囲で制御できた。

なお、直鎖状のシロキサン結合鎖を含んだ $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ と直鎖状の炭化水素鎖を含んだ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ を所望の比率で混合して用いて被膜を作製すると、表面に下記式 (103) および (104) で示される分子を混合比率に応じて含む化学吸着単分子膜が得られた。

(103)



(104)



(実施例 13)

実施例 10 において、化学吸着物質として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の代わりに、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ と $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を 1 : 0 ~ 0 : 1 の間で混合して用い、化学吸着時に 100℃ で 2 時間還流した。この場合にも臨界表面エネルギーは混合比に応じて 56 mN/m から 31 mN/m の範囲で制御できた。

さらに、セルを組立後同様の液晶を注入すると、液晶の配向方向はラビング方向と平行で、プレチルト角は 0 度から 28 度の範囲で制御できた。

10 (実施例 14)

実施例 10 において、化学吸着物質として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の代わりに、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ (ただし、 C^* は不斉炭素) と CH_3SiCl_3 とを 1 : 0 ~ 1 : 20 の間で混合して用い同様の配向膜を作製した。この場合にも臨界表面エネルギーは混合比に応じて 36 mN/m から 41 mN/m の範囲で制御できた。さらに、セルを組立後同様の液晶を注入すると、液晶の配向方向はラビング方向と平行で、プレチルト角は 3 度から 0.1 度の範囲で制御できた。

(実施例 15)

20 次に、上記液晶配向膜を用いて実際に液晶表示デバイスを製造した。

まず、図 25 に示すように、マトリックス状に載置された第 1 の電極群 221 とこの電極を駆動するトランジスター群 222 を有する第 1 の基板 223 上、および第 1 の電極群と対向するように載置したカラーフィルター群 224 と第 2 の電極 225 を有する第 2 の基板 226 を用意し、実施例 14 と同様の手順にしたがって、保護膜の形成、ラビング、化学吸着、洗浄液切り工程を行い、臨界表面エネルギーが 37 mN/m

の化学吸着単分子膜を作製した。

その後、前記第1と第2の基板223、226を電極が対向し且つツイスト配向するようにするように位置合わせしてスペーサー228と接着剤229で約5ミクロンのギャップで固定した。次に、前記第1と第2の基板に前記TN液晶230を注入して封止した後、偏光板231、232を組み合わせて表示素子を完成した。このとき注入された液晶のプレチルト角は3度であった。また、液晶の配向方向は、ラビングと平行、すなわち、電極パターンと平行に配向した。

この様なデバイスは、バックライト233を全面に照射しながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印Aの方向に映像を表示できた。

(実施例16)

実施例15において、洗浄、液切り引き上げ工程後、さらに偏光板に各々の画素を市松状に4分割するパターン状のマスクを重ねて、実施例11における照射を同様に1回行くと、同一画素内でモザイクパターン状に配向方向の異なる部分を4箇所設けることができた。そして、この配向膜を形成した基板を用いると液晶表示装置の視野角を大幅に改善できた。

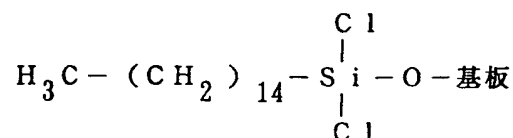
(実施例17)

表面に透明電極の形成されたガラス基板301（表面に水酸基を多数含む）を準備し、あらかじめよく洗浄脱脂する。次に、末端に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を一つ組み込んだ直鎖状炭化水素基及びSiを含むシラン系界面活性剤（以下、化学吸着物質あるいは化学吸着化合物ともいう。）でとして、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ （モ

ル比で1 : 1に混合して用いた) とを用い、1重量%程度の濃度で非水系の溶媒に溶かして化学吸着溶液を調製した。非水系溶媒としては、良く脱水したヘキサデカンを用いた。このようにして調製された溶液を吸着溶液302とし、この吸着溶液302の中に、乾燥雰囲気中(相対湿度30%以下)で前記基板301を1時間程度浸漬(塗布しても良い)した(図26)。その後、液から引き上げて、良く脱水した水を含まない非水系の溶媒であるn-ヘキサン303で洗浄した後、基板を所望の方向に立てた状態で洗浄液より引き上げて液切りし水分を含む空气中に暴露した(図27)。前記の一連の工程で、前記クロロシラン系界面活性剤のSiCl基と前記基板表面の水酸基とで脱塩酸反応が生じ、下記式(105)および(106)の結合が生成された。さらに、空気中の水分と反応して式(107)及び(108)の結合が生成された。なお、このとき吸着された分子の炭素鎖は液切り方向にある程度配向していた。

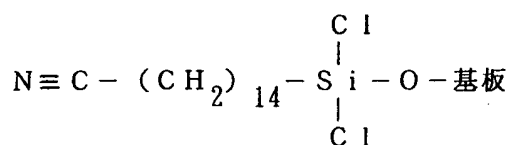
(105)

15



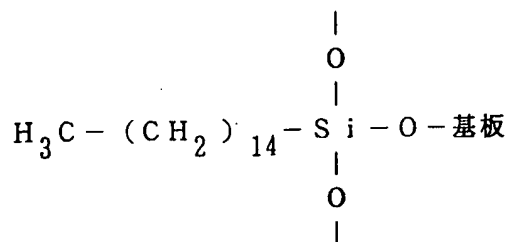
20

(106)



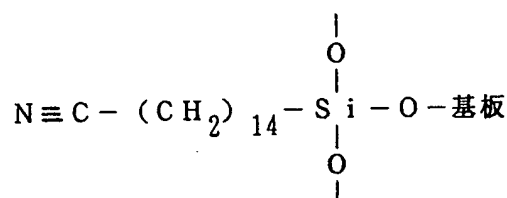
25

(107)



5

(108)



10

次に、レーヨン布をセットしたラビング装置を用いて押し込み0.3 mmで5 m/分の条件で引き上げ方向に対して45度となるようラビングを行った。

以上の処理により、前記クロロシラン系界面活性剤が反応してなる化学吸着単分子膜304が基板表面の水酸基が含まれていた部分にシロキサン₁₅の共有結合を介して化学結合した状態で結合され、結合された分子がラビング方向305に沿って配向して約1.3 nmの膜厚で形成された(図28)。なお、このとき化学吸着膜の臨界表面エネルギーは約25 mN/mであった。

さらに、この状態の基板2枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように組み合わせて、ラビング方向がアンチパラレルになるようにセットし20ミクロンギャップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶(ZLI4792;メルク社製)を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子がラビング方向305に沿って、すなわち化学吸着された分子に沿って基板に対して約プレチルト角61°で配向していた(図28)。

25

このとき、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の組成を1:0~0:

1 (好ましくは10:1~1:50)で変えると、臨界面エネルギーは17 mN/mから26 mN/mに変化し、それぞれプレチルト角は86°から33°の範囲で任意に制御できた。さらに、化学吸着化合物としてフッ素を含む界面活性剤、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を添加して行く
5 と臨界面エネルギーは15 mN/mまで小さくできた。この場合は、液晶のプレチルト角はほぼ90度であったが、電圧を印加して駆動してみると、きわめて均一な配向変化を示した。

以上のように、本実施例では、得られる膜表面の臨界面エネルギーが異なり、且つ炭素鎖長が $-(\text{CH}_2)_{14}-$ と同じ長さのシラン系界面活性剤を用いたが、炭素鎖長の長さが異なる(例えば、 $-(\text{CH}_2)_n-$; nは1から
10 30の範囲の整数)界面活性剤を混合して用いても、臨界面エネルギーが同じなら配向方向はラビング方向で制御でき、プレチルト角度は単分子膜の臨界面エネルギーで同様に制御できた。

さらに、この状態の基板を2種類用い、ラビング方向305とほぼ直交する方向に偏光方向313が向くように偏光板(HNP-B)306
15 (ポラロイド社製)を基板に重ねてセットし、500Wの超高圧水銀灯の365 nm(i線)の光7(偏光膜透過後3.6 mW/cm²)を用いて900 mJ照射した(図29)。

その後、前記化学吸着単分子膜304'中の直鎖状炭素鎖の配向方向を調べると臨界面エネルギーとチルト角は変わらなかったが配向方向
20 308は偏光方向313とほぼ平行方向に変化し、しかも配向ばらつきも予備配向時より改善されていた(図30~31)。図中、309は透明電極を表わす。

また、あらかじめ全面ラビングを行った後、偏光板にパターン状のマスクを重ねて800~1200 mJのエネルギーで365 nmの波長の
25 紫外線を照射すると、照射された部分のみ配向方向が変化し同一面内の

配向膜内でパターン状に配向方向の異なる部分、すなわち、ラビング方向 305 と偏光方向 313 にそれぞれ沿って液晶が配向する部分を複数箇所設けることができた。さらに、所望のマスクを偏光板に重ねて同様の条件で露光する工程を複数回行くと、きわめて容易にパターン状に複数の配向方向の異なる単分子膜状の液晶配向膜を作製できた。すなわち、一つの画素がマルチドメイン配向された液晶表示装置を提供できた。

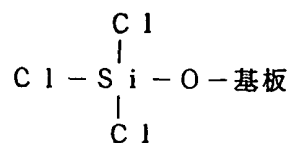
なお、本実施例では、露光に用いる光として超高圧水銀灯の i 線である 365 nm の光を用いたが、膜物質の光の吸収度合いに応じて 436 nm、405 nm、254 nm や KrF エキシマレーザーで得られる 248 nm の光を用いることも可能であった。特に、248 nm や 254 nm の光は大部分の物質に吸収され易いためエネルギー配向効率が高かった。

(実施例 18)

実施例 17 において、炭素鎖やシロキサン結合鎖を含む界面活性剤分子の化学吸着を行う工程の前に、クロロシリル基を複数個含む化合物を溶かして作製した吸着溶液を作り、ドライ雰囲気中で浸漬した。すると、基板表面に含まれた水酸基とクロロシリル基を複数個含む化合物のクロロシリル基が脱塩酸反応した。その後、さらに水と反応させると残ったクロロシリル基が水酸基に変化して、表面に SiOH 結合、すなわち水酸基を多数含む化学吸着膜が形成された。

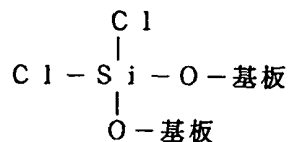
クロル基を複数個含むシリル化合物として SiCl_4 を用い n-オクタンに溶かして吸着液を作製し、乾燥雰囲気中で基板を浸漬すると、表面には -OH 基が含まれているので、界面で脱塩酸反応が生じ下記式 (109) 及び/または (110) が形成され、クロロシラン分子 311 が -SiO- 結合を介して基板表面に固定された。

(109)



5

(110)

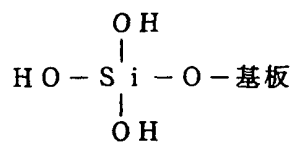


10

その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄すると、基板と反応していない余分の SiCl_4 分子は除去された (図 3 2)。さらに空気中に取りだし水と反応させると、表面に下記式 (111) 及び / または (112) で示される多数の SiOH 結合を含むシロキサン単分子吸着膜 3 1 2 が得られた (図 3 3)。

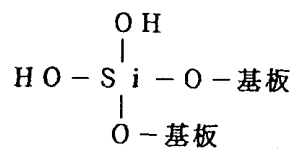
15

(111)



20

(112)



25

なお、このとき非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄する工程を省けば、表面に多数の SiOH 結合を含むポリシロキサン化学吸着膜が形成された。

このときできたシロキサン単分子膜 312 は基板とは $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。また、
5 得られた単分子膜は表面に SiOH 結合を数多く持つ。特に $-\text{OH}$ 基は、当初の約 2～3 倍程度の数が生成された。この状態での処理部は、極めて親水性が高かった。そこで、この状態で、実施例 17 と同様の界面活性剤を用い化学吸着工程を行うと、図 28 と同様の界面活性剤が反応
10 してなる炭素鎖を含む化学吸着単分子膜が前記シロキサン単分子膜 312 を介してシロキサンの共有結合で化学結合した状態で約 1.5 nm の膜厚で形成された。このとき、界面活性剤の吸着前の基材表面の吸着サイト（この場合は OH 基）は、実施例 17 に比べて約 2～3 倍程度と多いため、実施例 17 の場合に比べて、より吸着分子密度を大きくできた
15 。また、処理部は親油性となった。

次に、この状態の基板を用い、引き上げ方向とほぼ直交する方向にラビング方向が向くようにラビングを行った。その後、前記化学吸着単分子膜中の直鎖状炭素鎖の配向方向を調べると実施例 17 に比べチルト角は 86° と多少大きくなっていたが配向方向はラビング方向とほぼ平行
20 に変化し、しかも配向ばらつきも改善されていた。なお、このときの臨界面エネルギーは 28 mN/m であった。

この状態の基板 2 枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように組み合わせて、配向方向がアンチパラレルになるようにして 20 ミクロンギャップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶（ZLI4792；メルク社
25 製）を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子が化学吸着された分子に沿って基板に対してプレチルト角約 46° で配向することが

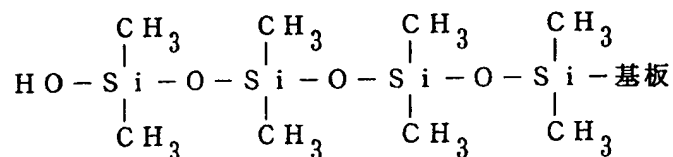
確認できた。

(実施例 19)

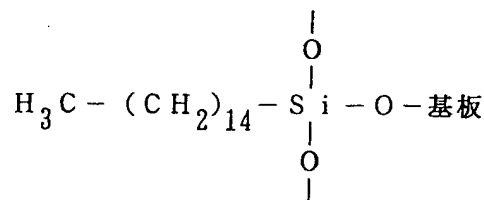
実施例 17 において、化学吸着物質として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の代わりに、 $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ を 1 : 0 ~ 0 : 1 の間で混合して用いた場合、臨界面エネルギーは混合比に応じて 35 mN/m から 21 mN/m の範囲で制御できた。さらに、セルを組立同様の液晶を注入するとプレチルト角は 5 度から 89 度の範囲で制御できた。

なお、直鎖状のシロキサン結合鎖を含んだ $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ と直鎖状の炭化水素鎖を含んだ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ を所望の比率で混合して用いて被膜を作製すると、表面に下記式 (113) および (114) で示される分子を混合比率に応じて含む化学吸着単分子膜が得られた。

(113)



(114)



(実施例 20)

実施例 17において、化学吸着物質として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の代わりに、 $\text{HOO}(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ と $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を1:0~0:1の間で混合して用い、化学吸着時に100℃で2時間
5 還流した。この場合には、臨界表面エネルギーは混合比に応じて56 mN/mから31 mN/mの範囲で制御できた。さらに、セルを組立後同様の液晶を注入すると、液晶の配向方向はラビング方向で制御され、プレチルト角は0度から27度の範囲で制御できた。

10 (実施例 21)

実施例 17に於て、化学吸着物質として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ と $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ の代わりに、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ （ただし、 C^* は不斉炭素）と CH_3SiCl_3 とを1:0~1:20の間で混合して用い
15 同様の配向膜を作製した。この場合には、臨界表面エネルギーは混合比に応じて36 mN/mから41 mN/mの範囲で制御できた。さらに、セルを組立後同様の液晶を注入すると、液晶の配向方向はラビング方向で制御され、プレチルト角は3度から0.1度の範囲で制御できた。

(実施例 22)

20 次に、上記液晶配向膜を用いて実際に液晶表示デバイスを製造した。
まず、図34に示すように、マトリックス状に載置された第1の電極群321とこの電極を駆動するトランジスター群322を有する第1の基板323上、および第1の電極群と対向するように載置したカラーフィルター群324と第2の電極325を有する第2の基板326上に、
25 実施例5と同様の手順にしたがって、調製した化学吸着液を塗布し、臨界表面エネルギーが36 mN/mの化学吸着単分子膜を作製した。

その後、実施例 17 と同様の条件で電極パターンと平行になるようにラビングを行った。その結果、実施例 21 と同様に電極パターンに沿って直鎖状の炭化水素基が再配向した臨界面エネルギーが 37 mN/m の液晶配向膜 327 が作製できた。次に、前記第 1 と第 2 の基板 323、226 を電極が対向するように位置合わせしてスペーサー 328 と接着剤 329 でおよそ 5 ミクロンのギャップで固定した。その後、前記第 1 と第 2 の基板に前記 TN 液晶 330 を注入した後、偏光板 331、332 を組み合わせて表示素子を完成した。このとき注入された液晶のプレチルト角は 3 度であった。

この様なデバイスは、バックライト 333 を全面に照射しながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印 A の方向に映像を表示できた。

(実施例 23)

実施例 22 におけるラビング工程後、実施例 17 と同様に前記偏光板に各々の画素を市松状に 4 分割するパターン状のマスクを重ねて露光する工程を 1 回行くと、同一画素内でパターン状に配向方向の異なる部分を 4 箇所設けることができた。そして、この配向膜を形成した基板を用いると液晶表示装置の視野角を大幅に改善できた。

産業上の利用可能性

以上、説明したとおり、本発明の液晶配向膜によれば、大面積化したパネルや段差部分を有する基板表面においても液晶配向の均一性が良好に保持され、さらには耐剥離効果が高い膜を提供することができる。本発明の液晶表示装置によれば、このような液晶配向膜を構成要素とすることにより、大面積化したパネルや基板表面に段差部分においても液晶

配向膜の均一性が悪くならず、液晶の配向性を良好に保持することができる。

また、本発明の液晶配向膜の製造方法によれば、大面積化したパネルや基板表面に段差部分においても均一性が良好に保持された液晶配向膜を効率よくかつ合理的に製造することができる。この製造方法によれば、パネルの大面積化や基板表面の段差が、配向性の均一性に基本的に影響せず、パネルが大面積化しても生産の効率が基本的には低下しない。

さらに、本発明の露光用透光性基板によれば、本発明の製造方法を簡便かつ効率的に実施することが可能となり、本発明の露光用透光性基板の製造方法によれば、極めて簡便に露光用透光性基板を製造することができる。

また本発明によれば、液晶の配向方向はラビングの方向で制御され、液晶のプレチルト角度は単分子膜状の被膜の表面エネルギーで制御されている信頼性の高い液晶表示素子用配向膜を効率よく合理的に提供できる。また、液晶配向膜の製造時に、偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する工程を行うと、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向のみ異なる部分を複数箇所設けることができ、従来のようなラビングのみでは難しかった個々の画素の配向が複数種に分割されたマルチドメインの液晶表示装置を効率良く合理的に作製できる。

さらにまた、このような液晶配向膜を用いることで、従来のような樹脂をラビングして配向膜を作成する場合に比べ、電極や電極上に形成された SiO_2 保護膜は固いので、欠陥の発生が少なくなり且つ所望のチルト角を示す配向膜が得られるので、歩留まりが高く極めて低コスト高信頼で且つ表示性能に優れた液晶表示装置を提供できる効果がある。

なお、吸着形成された配向膜は、特定の表面エネルギーを有する液晶例えばネマティック液晶や強誘電液晶を結合して組み込むことも可能な

ため、配向方向およびチルト角の制御のみならず、配向規制力の大きな配向膜を効率良く合理的に作製できる効果もある。

また本発明によれば、電極を形成した基板を、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでい
5 部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでい
るシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ、前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程と、ラビング工程を用いること
10 により、従来のものに比べて格段に均一で薄く、注入される液晶の配向方向はラビング方向で制御され、プレチルト角度は単分子膜の表面エネルギーで制御された新規な配向膜を提供できる効果がある。

また、ラビング工程後に、偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する工程を複数回行くと、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向のみ異なる部分を複数箇所設けることができ、従来のようなラビングで
15 は難しかった個々の画素の配向が複数種に分割されたマルチドメインの液晶表示装置を効率良く合理的に作製できる。

さらにまた、このような配向膜は、基板表面に共有結合を介して強固に結合されているため、極めて高信頼な液晶表示装置を提供できる。

なお、吸着形成された配向膜は、特定の表面エネルギーを有する液晶
20 例えばネマティック液晶や強誘電液晶を結合組み込むことも可能なため、配向方向およびチルト角の制御のみならず配向規制力の大きな配向膜を効率良く合理的に作製できる。

請 求 の 範 囲

1. 一端が基板の表面に化学吸着された分子群からなる被膜であって、
前記分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子を含み、前記直鎖状炭素鎖の少
5 なくとも一部が選択的に互いに重合していることを特徴とする液晶配向
膜。
2. 直鎖状炭素鎖が重合することにより、前記直鎖状炭素鎖の基板に対
する傾きが一定の角度に制御されている請求項 1 に記載の液晶配向膜。
- 10 3. 前記分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子よりも短い分子を含み、前
記分子の存在により前記直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きが一定の角度
に制御され、前記直鎖状炭素鎖の少なくとも一部が選択的に互いに重合
することにより前記基板に対する傾きが前記角度よりも増加または減少
し、前記増加または減少により直鎖状炭素鎖が重合している領域が凸部
15 または凹部を形成している請求項 2 に記載の液晶配向膜。
4. 基板の表面において、直鎖状炭素鎖が重合している領域が直鎖状炭
素鎖が重合していない領域を介して互いに略平行な複数の線条を形成し
ている請求項 2 に記載の液晶配向膜。
5. 直鎖状炭素鎖を有する分子の一端がシロキサン結合を介して基板の
20 表面に固定されている請求項 1 に記載の液晶配向膜。
6. 前記分子群を構成する分子がシロキサン結合を介して互いに結合し
ている請求項 1 に記載の液晶配向膜。
7. 基板の表面に化学吸着液を接触させて前記化学吸着液に含まれる直
鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子と前記表面の親水性基とを化学反応
25 させることにより、前記分子の一端を前記表面に固定する工程と、前記
分子を含む分子群からなる被膜を選択的に露光することにより、前記直

鎖状炭素鎖の少なくとも一部に基板に対する配向性を付与する工程とを含むことを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

8. 直鎖状炭素鎖の少なくとも一部に基板に対する配向性を付与する工程が、直鎖状炭素鎖を重合させることにより、前記直鎖状炭素鎖の基板
5 に対する傾きを一定の角度に制御する工程である請求項7に記載の液晶配向膜の製造方法。

9. 直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子とともに前記分子よりも分子長が短い分子の一端を基板の表面に固定することにより、前記直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きを一定の角度に制御し、前記直鎖状炭素鎖の少
10 なくとも一部を選択的に互いに重合させることにより、前記重合した直鎖状炭素鎖の基板に対する角度を前記角度よりも増加または減少させ、前記増加または減少により直鎖状炭素鎖が重合している領域が凸部または凹部を形成するようにした請求項8に記載の液晶配向膜の製造方法。

10. 直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子の一端を前記表面に固定する工程の後であって、前記分子を含む分子群からなる被膜を露光する工程の前に、基板の表面を有機溶剤で洗浄する工程を含む請求項7に記載
15 の液晶配向膜の製造方法。

11. 有機溶剤で洗浄する工程において、基板の表面からの有機溶剤の液切りを所定の方
20 向に向けて行うことにより、直鎖状炭素鎖を前記所定の方
向に配向させる請求項10に記載の液晶配向膜の製造方法。

12. 基板の表面からの有機溶剤の液切りを所定の方
向に向けて行うことにより、前記直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きを一定の角度に制御し、さらに前記直鎖状炭素鎖の少なくとも一部を選択的に互いに重合させることにより、前記重合した直鎖状炭素鎖の基板に対する角度を前記角
25 度よりも増加または減少させ、前記増加または減少により直鎖状炭素鎖が重合している領域が凸部または凹部を形成するようにした請求項11

に記載の液晶配向膜の製造方法。

13. 有機溶剤として、アルキル基、フッ化炭素基、塩化炭素基およびシロキサン基から選ばれる少なくとも一つを含む非水系の有機溶剤を用いる請求項10に記載の液晶配向膜の製造方法。

5 14. 表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を介して露光することにより、基板の表面において、直鎖状炭素鎖が重合している領域が直鎖状炭素鎖が重合していない領域を介して互いに平行な複数の線条を形成するようにした請求項8に記載の液晶配向膜の製造方法。

10 15. 表面の凸凹の凹部の幅および深さが0.01~0.5 μ mである透光性基板を介して露光する請求項14に記載の液晶配向膜の製造方法。

16. 透光性基板を介して被膜に到達する光が、前記透光性基板の凸凹により回折されている請求項14に記載の液晶配向膜の製造方法。

15 17. 直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子が、分子末端に、クロロシリル基、アルコキシシリル基およびイソシアナートシリル基から選ばれる含ケイ素基を含む請求項7~16のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

18. 直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子が、直鎖状炭素鎖中に光重合性官能基を含む請求項8に記載の液晶配向膜の製造方法。

20 19. 光重合性官能基がジアセチレン基である請求項18に記載の液晶配向膜の製造方法。

20. 基板の表面に化学吸着液を接触させて前記化学吸着液に含まれる直鎖状炭素鎖を有する界面活性剤分子と基板表面の親水性基とを化学反応させることにより、前記分子の一端を前記表面に固定する工程と、

25 前記表面に接触させた有機溶媒を所定の方向に向けて液切りすることにより、前記表面を洗浄し乾燥する工程と、

表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を、前記凸凹が伸長する方向が前記液切りの方向と直交しないように配置し、前記透光性基板を介して前記分子を含む分子群からなる被膜を露光する工程とを含むことを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

5 21. 所定の間隔を保つように配置され、対向する表面の少なくとも一方に液晶配向膜を形成した2枚の基板と、これら2枚の基板に挟持され前記液晶配向膜により配向が規制されている液晶とを含む液晶表示装置において、前記液晶配向膜は、一端が基板の表面に化学吸着した分子群からなる被膜であって、前記分子群が直鎖状炭素鎖を有する分子を含み、
10 前記直鎖状炭素鎖の少なくとも一部が選択的に互いに重合していることを特徴とする液晶表示装置。

22. 直鎖状炭素鎖が重合することにより、前記直鎖状炭素鎖の基板に対する傾きが一定の角度に制御されている液晶配向膜を備えた請求項21に記載の液晶表示装置。

15 23. 基板の表面の一部に、電極、カラーフィルタおよび薄膜トランジスタから選ばれる少なくとも一つの薄膜部材が形成されることにより前記表面に段差が形成され、前記段差を含む領域に液晶配向膜が形成されている請求項21に記載の液晶表示装置。

20 24. 液晶配向膜が配向方向の異なる複数の領域を含む請求項21に記載の液晶表示装置。

25 25. 基板の表面に形成された被膜に、露光を含む工程により略同一方向に伸長する複数の凸凹を形成することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

26. 凸凹の凹部の幅が0.01～0.5 μm である請求項25に記載の液晶配向膜の製造方法。

27. 被膜が化学吸着ポリマー膜である請求項25に記載の液晶配向膜

の製造方法。

28. 化学吸着ポリマー膜が基板の表面とシロキサン結合を介して結合している請求項27に記載の液晶配向膜の製造方法。

29. 基板の表面に感光性ポリマーを含む被膜を形成する工程と、

5 露光部分が未露光部分を介して互いに略平行な複数の線條を形成するように前記被膜を露光する工程と、

10 前記被膜を構成する分子の分子構造の露光により生じた相違を利用して前記被膜の一部を除去することにより略同一方向に伸長する複数の凸凹を被膜表面に形成する工程とを含むことを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

30. 前記被膜を構成する分子の分子構造の露光により生じた相違が前記被膜を構成する分子の重合度の相違である請求項29に記載の液晶配向膜の製造方法。

15 31. 表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長する透光性基板を介して露光する請求項29に記載の液晶配向膜の製造方法。

32. 前記被膜を露光する工程が、露光部分が前記透光性基板の表面の凸凹が伸長する方向と略同一方向に伸長する線條を形成するように前記被膜を露光する工程である請求項31に記載の液晶配向膜の製造方法。

20 33. 透光性基板の表面の凸凹のパターンを前記被膜の露光部分と非露光部分のパターンとして転写する請求項31に記載の液晶配向膜の製造方法。

34. 透光性基板の表面の凸凹の凹部の幅および深さが0.01～0.5 μm である請求項31に記載の液晶配向膜の製造方法。

25 35. 感光性の界面活性剤分子を含む溶液を基板の表面に接触させ、前記界面活性剤分子を基板に化学吸着させることにより、感光性ポリマーを含む被膜を形成する請求項29に記載の液晶配向膜の製造方法。

36. 界面活性剤分子が、分子末端に、クロロシリル基、アルコキシシリル基およびイソシアナートシリル基から選ばれる含ケイ素基を含む請求項35に記載の液晶配向膜の製造方法。

5 37. 表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長していることを特徴とする液晶配向膜露光用透光性基板。

38. 凸凹の幅および深さが0.01~0.5 μ mである請求項37に記載の液晶配向膜露光用透光性基板。

10 39. 表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長している液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法であって、透明基板を洗浄する工程と、前記透明基板よりも硬度が高い部材により前記透明基板の表面を略同一方向に擦る工程とを含むことを特徴とする液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法。

40. 透明基板がポリカーボネート樹脂またはアクリル樹脂である請求項39に記載の液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法。

15 41. 表面に複数の凸凹が略同一方向に伸長している液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法であって、

透明基板を洗浄する工程と、

前記透明基板の表面に感光性レジストを塗布する工程と、

20 露光部分が未露光部分を介して互いに略平行な複数の線條を形成するように前記感光性レジストを露光する工程と、

前記感光性レジストを現像する工程とを含むことを特徴とする液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法。

25 42. 感光性レジストを紫外線、遠紫外線および電子ビームから選ばれる少なくとも一つを用いて露光する請求項41に記載の液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法。

43. 感光性レジストを現像する工程の後に、さらに化学エッチング、

プラズマエッチングおよびスパッタエッチングから選ばれる少なくとも一つの方法により前記表面をエッチングする請求項 4 1 に記載の液晶配向膜露光用透光性基板の製造方法。

5 4 4. 所定の間隔を保つように配置され、対向する表面の少なくとも一方に液晶配向膜を形成した 2 枚の基板と、これら 2 枚の基板に挟持され前記液晶配向膜により配向が規制されている液晶とを含む液晶表示装置において、前記液晶配向膜は、液晶と接する表面に、露光を含む工程により形成された略同一方向に伸長する複数の凸凹を有することを特徴とする液晶表示装置。

10 4 5. 基板の表面の一部に、電極、カラーフィルタおよび薄膜トランジスタから選ばれる少なくとも一つの薄膜部材が形成されることにより前記表面に段差が形成され、前記段差を含む領域に液晶配向膜が形成されている請求項 4 4 に記載の液晶表示装置。

15 4 6. 液晶配向膜が配向方向の異なる複数の領域を含む請求項 4 4 に記載の液晶表示装置。

4 7. 基板の表面に形成された被膜であって、あらかじめ電極が形成され且つ前記電極表面が直接または任意の薄膜を形成した後、ラビングされている基板の表面に単分子膜状の被膜が形成されていることを特徴とする液晶配向膜。

20 4 8. 単分子膜状の被膜を構成する分子が炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる請求項 4 7 に記載の液晶配向膜。

25 4 9. 被膜を構成する分子として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシラン系界面活性剤を混合して用い、固定された被膜が所望の臨界表面エネルギー値を示すように制御されている請求項 4 7 に記載の液晶配向

膜。

5 0. 表面エネルギーを制御する官能基が、3フッ化炭素基($-\text{CF}_3$)、メチル基($-\text{CH}_3$)、ビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、アリル基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$)、フェニレン基($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ハロゲン原子、アルコキシ基($-\text{OR}$; Rはアルキル基を表す)、シアノ基($-\text{CN}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)、水酸基($-\text{OH}$)、カルボニル基($=\text{CO}$)、カルボキシ基($-\text{COO}-$)及びカルボキシル基($-\text{COOH}$)から選ばれる少なくとも一つの有機基である請求項47に記載の液晶配向膜。

10 51. 被膜を構成する分子の末端にSiを含んでいる請求項47に記載の液晶配向膜。

52. あらかじめ電極を形成した基板の表面を直接または任意の保護膜を形成した後その表面を任意の方向にラビングする工程と、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端
15 あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程とを含むことを特徴とする単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

20 53. 界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはアルコキシシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用いた請求項52に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

25 54. 界面活性剤として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシリコン系界面活性剤を混合して用いる請求項52に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

5 5. 炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部に3フッ化炭素基 ($-\text{CF}_3$)、メチル基 ($-\text{CH}_3$)、ビニル基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、アリル基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン基 (炭素-炭素の3重結合)、フェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$)、フェニレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ハロゲン原子、アルコキシ基 ($-\text{OR}$; Rはアルキル基を表す)、シアノ基 ($-\text{CN}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、水酸基 ($-\text{OH}$)、カルボニル基 ($=\text{C}=\text{O}$)、カルボキシ基 ($-\text{COO}-$) 及びカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) から選ばれる少なくとも一つの有機基を含む請求項52に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

10 5 6. 界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程の後に、有機溶剤で洗浄して、さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い、液切り方向に前記固定された分子を配向させる請求項52に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

15 5 7. 分子を配向させた後、さらに偏光膜を介して露光して前記配向された分子を所望の方向に再配向させる請求項56に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

20 5 8. 界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用い、洗浄有機溶媒として水を含まない非水系の有機溶媒を用いた請求項56に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

5 9. 非水系の有機溶媒として、アルキル基、フッ化炭素基または塩化炭素基またはシロキサン基を含む溶媒を用いた請求項58に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

25 6 0. ラビング工程の後で界面活性剤分子を一端で固定する工程の前に、多数のSiO基を含む被膜を形成する工程を行い、前記膜を介して単分子膜状の被膜を形成する請求項52に記載の単分子膜状の液晶配向膜

の製造方法。

- 5 6 1. 炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる分子で構成された被膜が、液晶用の配向膜として2つの対向させる電極が形成され且つ前記電極表面が直接または任意の薄膜を形成した後ラビングされている基板表面の少なくとも一方の基板の電極側表面に直接または他の被膜を介して間接に形成されており、液晶が前記2つの対向する電極に前記配向膜を介して挟まれていることを特徴とする液晶表示装置。
- 10 6 2. 対向させる電極が形成され且つラビングされた2つの基板表面にそれぞれ前記被膜が配向膜として形成されている請求項6 1に記載の液晶表示装置。
- 6 3. 基板表面の被膜がパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所含んでいる請求項6 1に記載の液晶表示装置。
- 15 6 4. 対向する電極が片方の基板表面に形成されている請求項6 0に記載の液晶表示装置。
- 6 5. あらかじめマトリックス状に載置された第1の電極群を有する第1の基板を直接または任意の薄膜を形成した後その表面をラビングする工程と、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程と、有機溶剤で洗浄後さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い液切り方向に前記固定された分子を配向させる工程と、前記第1の電極群を有する第1の基板と第2の基板、または第2の電極又は電極群を有する
- 20
- 25

第2の基板を、電極面を内側にして所定の間隙を保ちつつ位置合わせして接着固定する工程と、前記第1と第2の基板の間に所定の液晶を注入する工程を含むことを特徴とした液晶表示装置の製造方法。

5 66. 固定された分子を配向させる工程の後、さらに偏光板を介して所望の方向に偏光した光で露光して前記界面活性剤分子の向きを所望の傾きを有した状態で特定の方向に揃える工程を行う請求項65に記載の液晶表示装置の製造方法。

10 67. 偏光板を介して所望の方向に偏光した光で露光して前記結合された界面活性剤分子の向きを所望の傾きを有した状態で特定の方向に揃える工程において、前記偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する工程を複数回行い、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所設けた請求項66に記載の液晶表示装置の製造方法。

68. 所望の電極を形成した基板表面に形成された単分子膜状の被膜であり、前記被膜の表面がラビングされている液晶配向膜。

15 69. 被膜を構成する分子が炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる請求項68に記載の液晶配向膜。

20 70. 被膜を構成する分子として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシラン系界面活性剤を混合して用い、固定された被膜が所望の臨界表面エネルギー値を示すように制御されている請求項68に記載の液晶配向膜。

25 71. 表面エネルギーを制御する官能基が、3フッ化炭素基($-\text{CF}_3$)、メチル基($-\text{CH}_3$)、ビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、アリル基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン基(炭素-炭素の3重結合)、フェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$)、フェニレン基($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ハロゲン原子、アルコキシ

基 ($-OR$; R はアルキル基を表す)、シアノ基 ($-CN$)、アミノ基 ($-NH_2$)、水酸基 ($-OH$)、カルボニル基 ($=CO$)、カルボキシ基 ($-COO-$) 及びカルボキシル基 ($-COOH$) から選ばれる少なくとも一つの有機基である請求項 69 に記載の液晶配向膜。

5 72. 被膜を構成する分子の末端に Si を含んでいる請求項 68 のいずれかに記載の液晶配向膜。

73. 電極を形成した基板を、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み且つ前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいるシラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程と、表面をラビングする工程を含むことを特徴とする単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

15 74. 界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはアルコキシシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用いた請求項 73 に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

75. 界面活性剤として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシリコン系界面活性剤を混合して用いる請求項 73 に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

20 76. 炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部に 3 フッ化炭素基 ($-CF_3$)、メチル基 ($-CH_3$)、ビニル基 ($-CH=CH_2$)、アリル基 ($-CH=CH-$)、アセチレン基 (炭素-炭素の 3 重結合)、フェニル基 ($-C_6H_5$)、フェニレン基 ($-C_6H_4-$)、ハロゲン原子、
25 アルコキシ基 ($-OR$; R はアルキル基を表す)、シアノ基 ($-CN$)、アミノ基 ($-NH_2$)、水酸基 ($-OH$)、カルボニル基 ($=C$

0)、カルボキシ基(—COO—)及びカルボキシル基(—COOH)から選ばれる少なくとも一つの有機基を含む請求項73に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

5 77. 界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程の後に、有機溶剤で洗浄して、さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い、液切り方向に前記固定された分子を予備配向させ、その後にラビングを行う請求項73に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

78. 単分子膜を任意の方向にラビングして前記配向された分子を所望の方向に配向させた後、偏光板にパターン状のマスクを重ねて露光する
10 工程を行い、同一面内の配向膜内でパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所設けた請求項73に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

79. 界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基またはイソシアネートシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用い、洗浄有機溶媒として水を含まない非水系の有機溶媒を用いた請求
15 項73～78のいずれかに記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

80. 非水系の有機溶媒として、アルキル基、ふっ化炭素基または塩化炭素基またはシロキサン基を含む溶媒を用いた請求項79に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

20 81. 界面活性剤分子を一端で固定する工程の前に、多数のSiO基を含む被膜を形成する工程を行い、前記膜を介して単分子膜状の被膜を形成した後ラビングする請求項73に記載の単分子膜状の液晶配向膜の製造方法。

82. 炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み、前記炭素鎖またはシロキ
25 サン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる分子で構成された単分子膜状の被膜がラ

ビングされ、液晶用の配向膜として２つの対向させる電極の形成された基板表面の少なくとも一方の基板の電極側表面に直接または他の被膜を介して間接に形成されており、液晶が前記２つの対向する電極に前記配向膜を介して挟まれていることを特徴とする液晶表示装置。

5 ８３．対向させる２つの電極の形成された基板表面にそれぞれ前記被膜が配向膜として形成されている請求項８２に記載の液晶表示装置。

８４．基板表面の被膜がパターン状の配向方向の異なる部分を複数箇所含んでいる請求項８２に記載の液晶表示装置。

10 ８５．対向する電極が片方の基板表面に形成されている請求項８２に記載の液晶表示装置。

８６．あらかじめマトリックス状に載置された第１の電極群を有する第１の基板を直接または任意の薄膜を形成した後、炭素鎖またはシロキサン結合鎖を含み前記炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端あるいは一部に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を少なくとも一つ含んでいる
15 シラン系界面活性剤を用いて作製した化学吸着液に接触させ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定する工程と、有機溶剤で洗浄後さらに所望の方向に基板を立てて液切りを行い液切り方向に前記固定された分子を予備配向させる工程と、表面をラビングする工程と、前記第１の電極群を
20 有する第１の基板と第２の基板、または第２の電極又は電極群を有する第２の基板を、電極面を内側にして所定の間隙を保ちつつ位置合わせして接着固定する工程と、前記第１と第２の基板の間に所定の液晶を注入する工程を含むことを特徴とした液晶表示装置の製造方法。

８７．ラビングして前記結合された界面活性剤分子の向きを所望の傾きを有した状態で特定の方向に揃える工程の後、偏光板にパターン状のマ
25 スクを重ねて露光する工程を行い、同一面内の配向膜内でパターン状の

配向方向の異なる部分を複数箇所設けた請求項 8 6 に記載の液晶表示装置の製造方法。

5

10

15

20

25

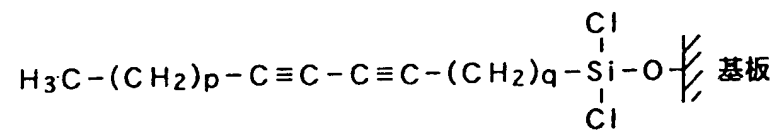


FIG . 1

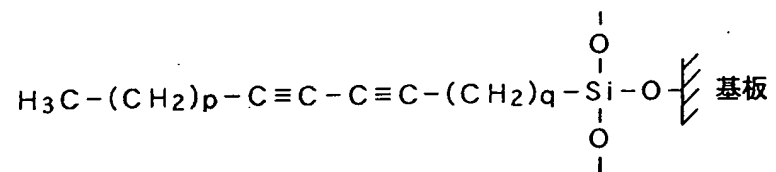


FIG . 2

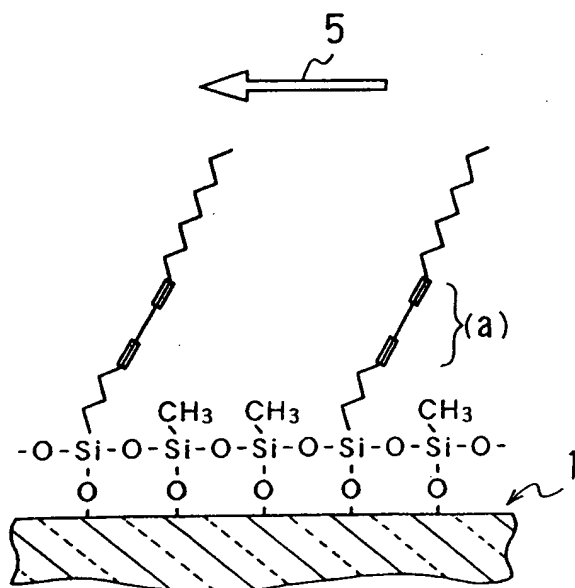


FIG. 3

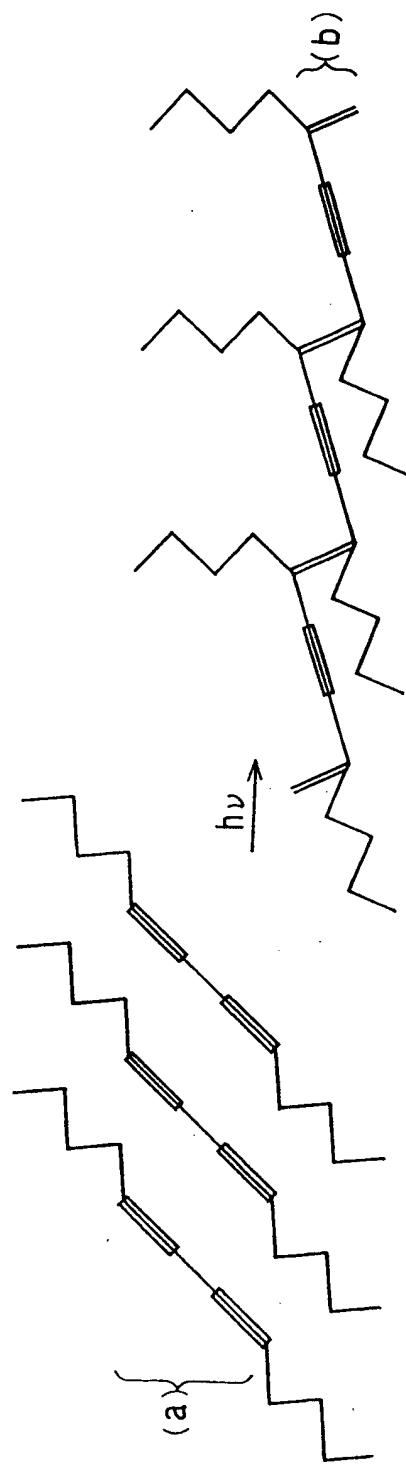


FIG. 4

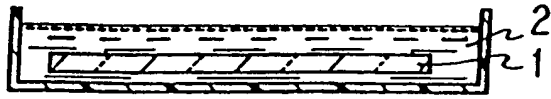


FIG . 5

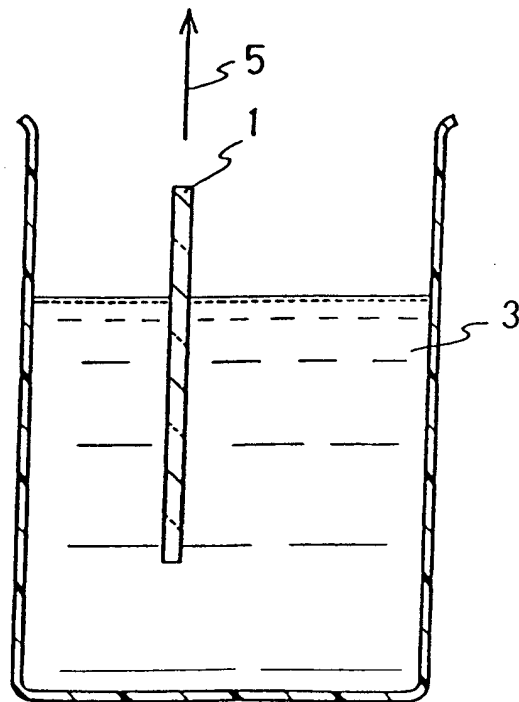


FIG . 6

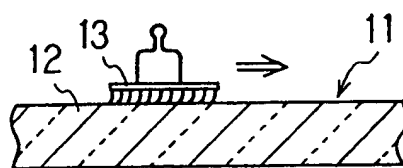


FIG . 7

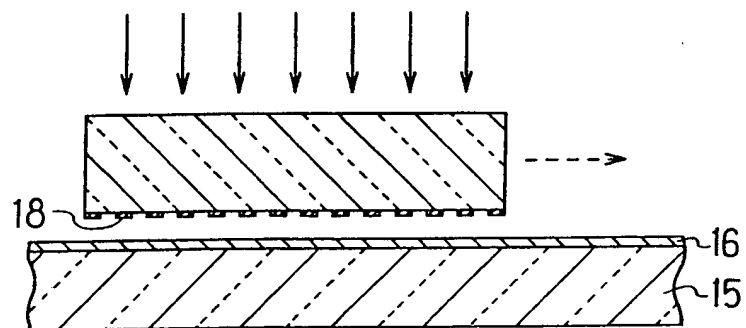


FIG. 8

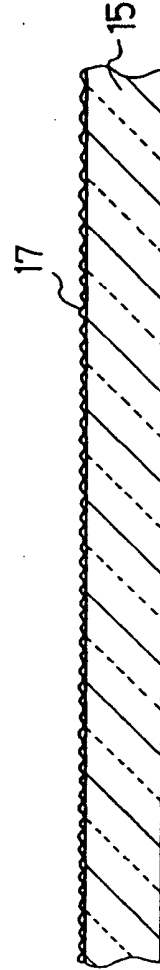


FIG. 9

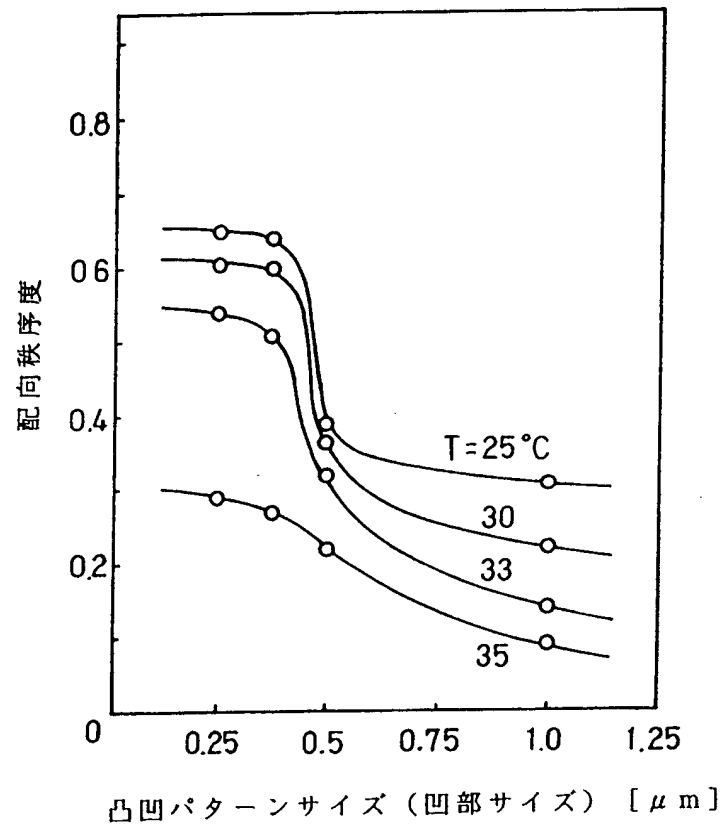


FIG. 10

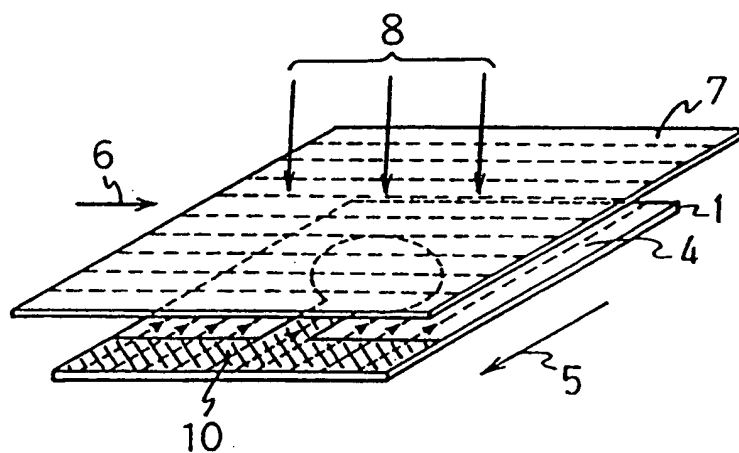


FIG. 11

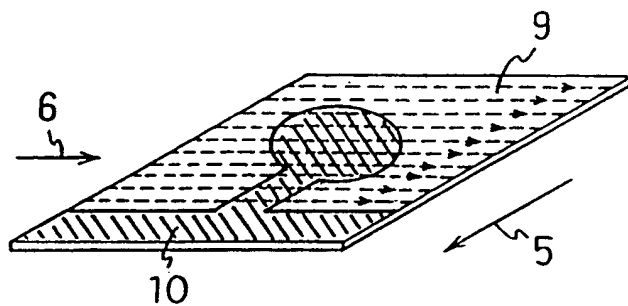


FIG. 12

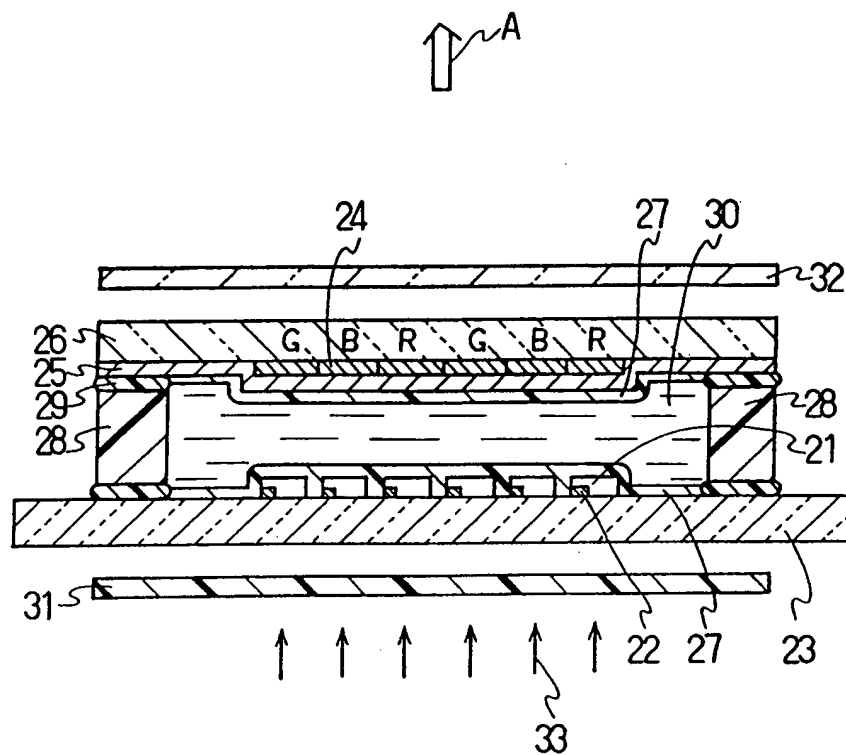


FIG. 13

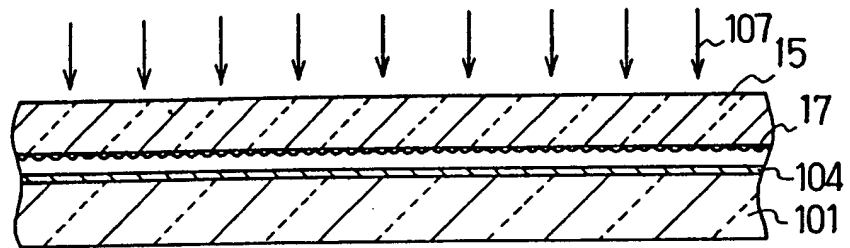


FIG . 14

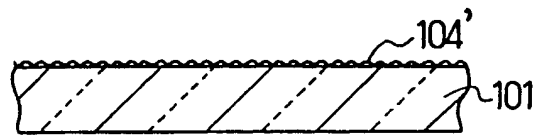


FIG . 15

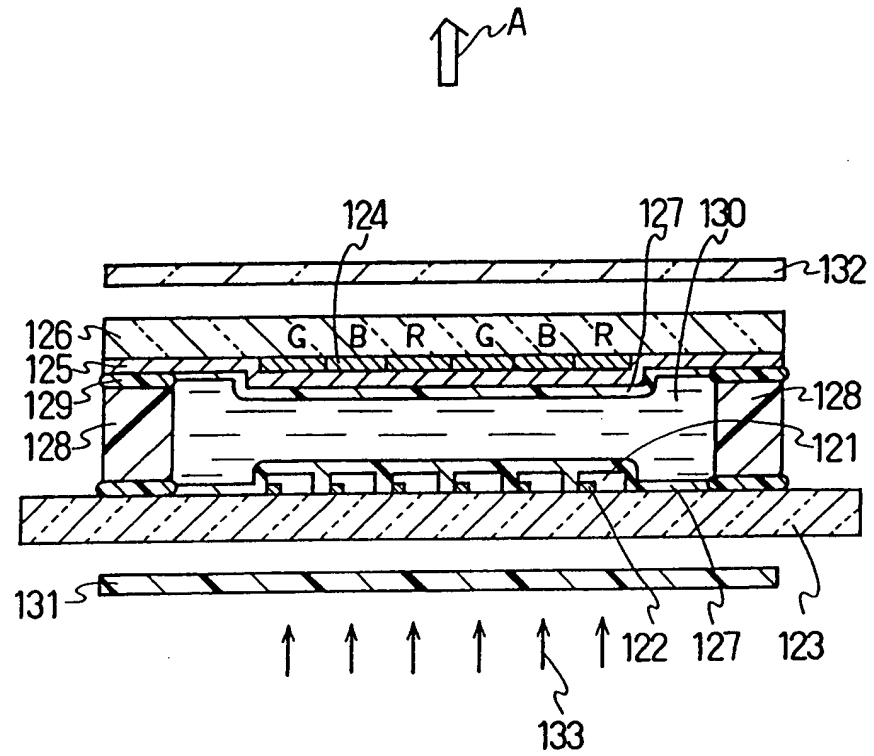


FIG. 16

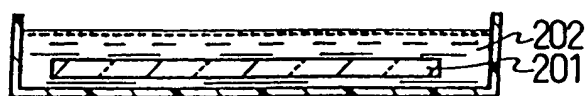


FIG. 17

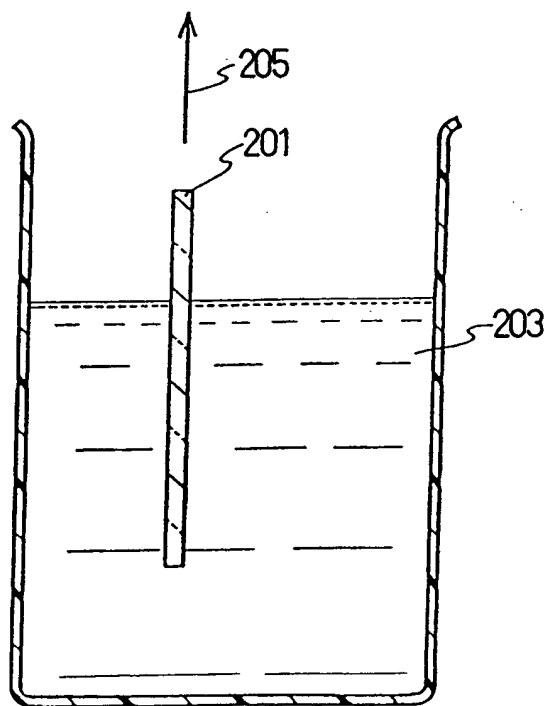


FIG. 18

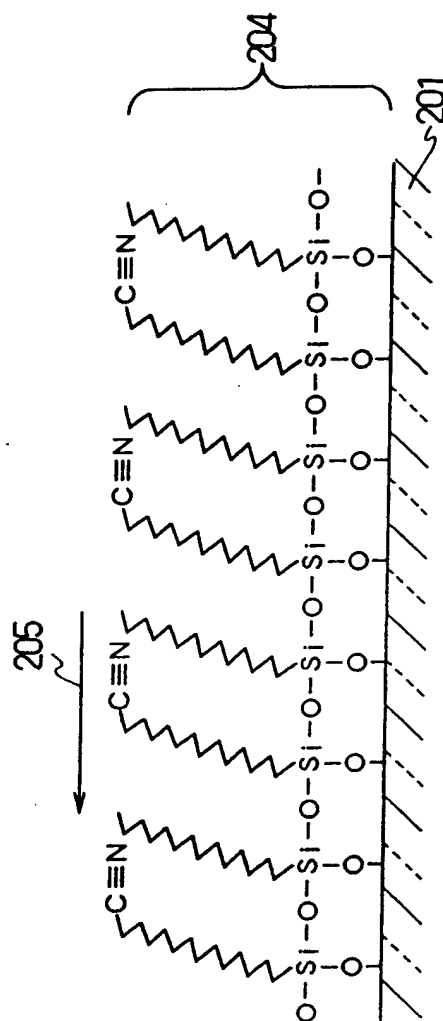


FIG. 19

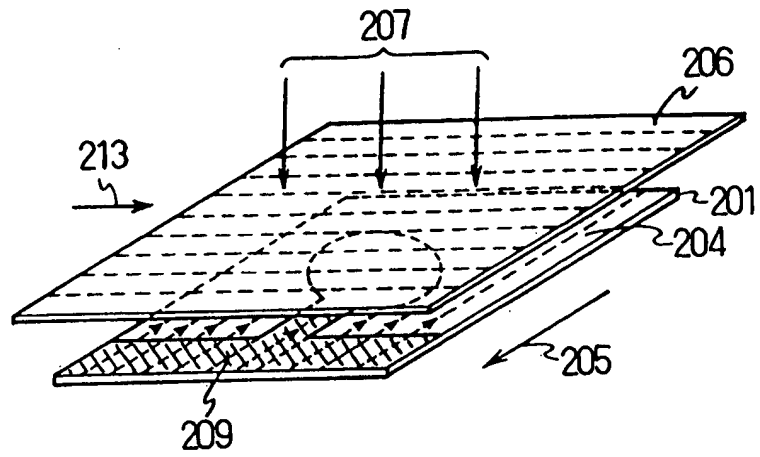


FIG. 20

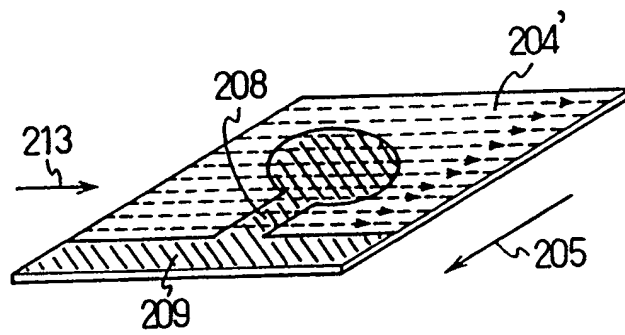


FIG. 21

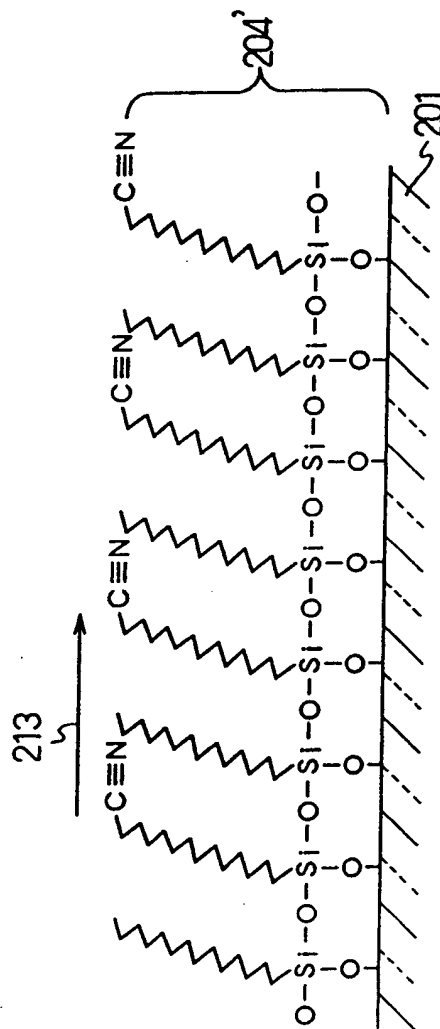


FIG . 22

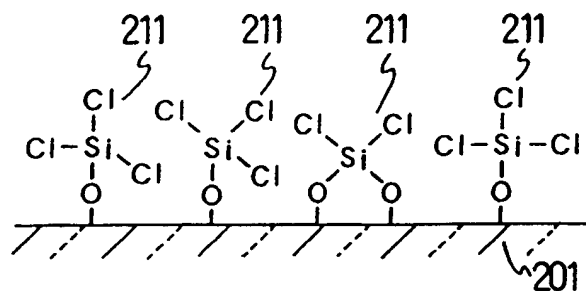


FIG. 23

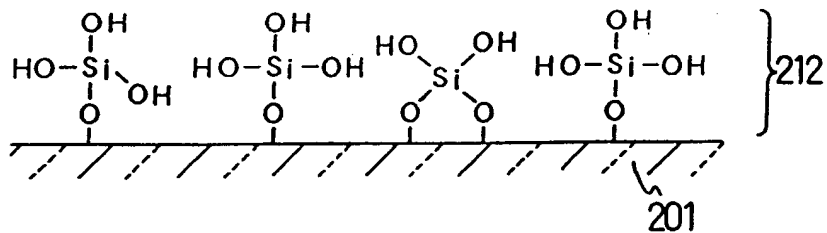


FIG. 24

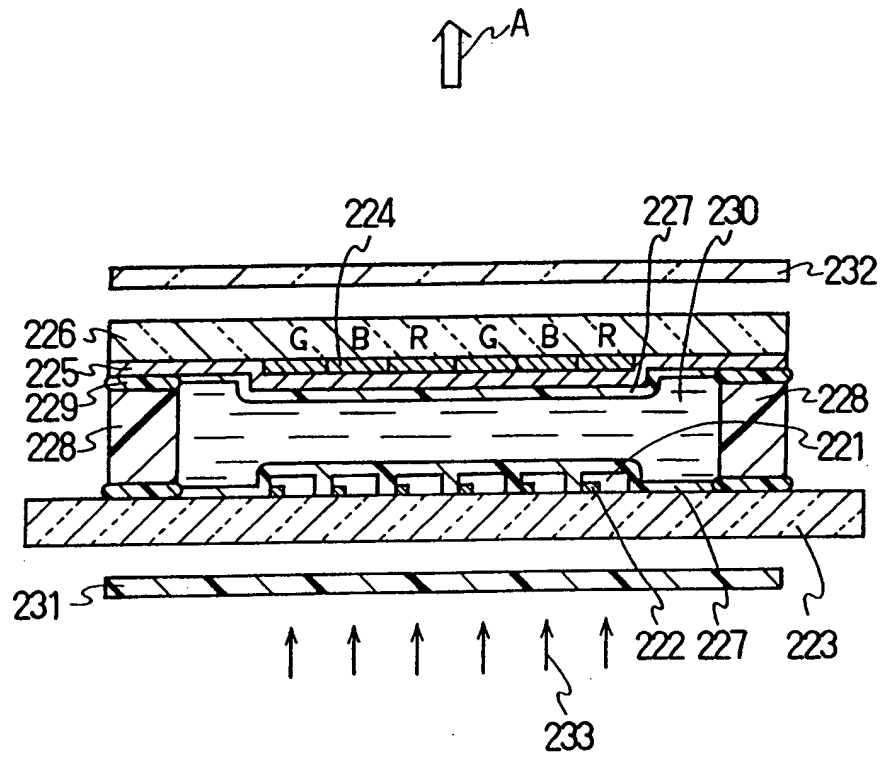


FIG. 25

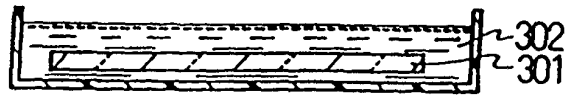


FIG. 26

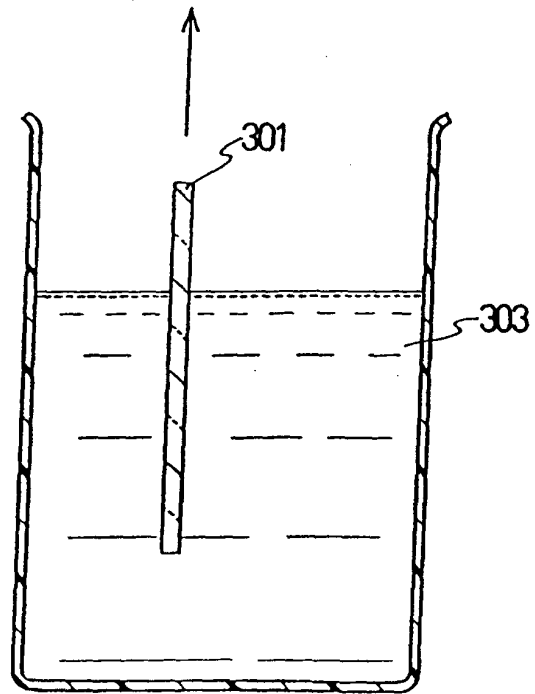
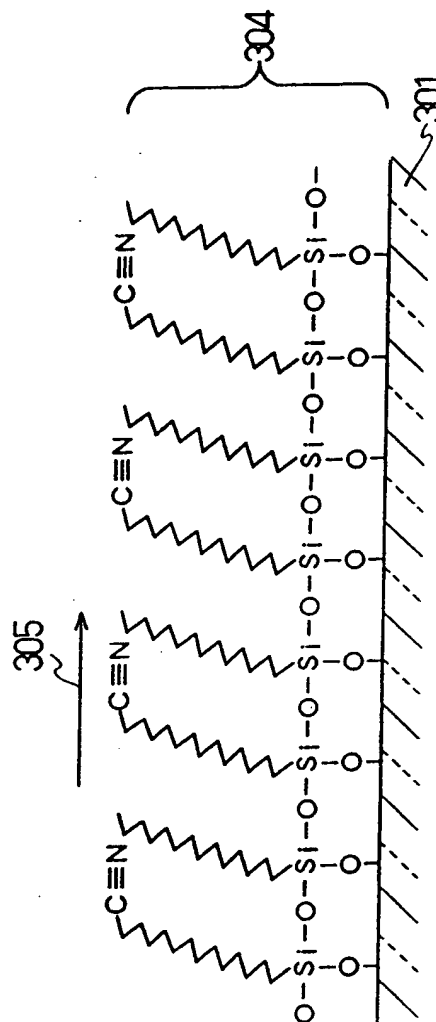


FIG. 27



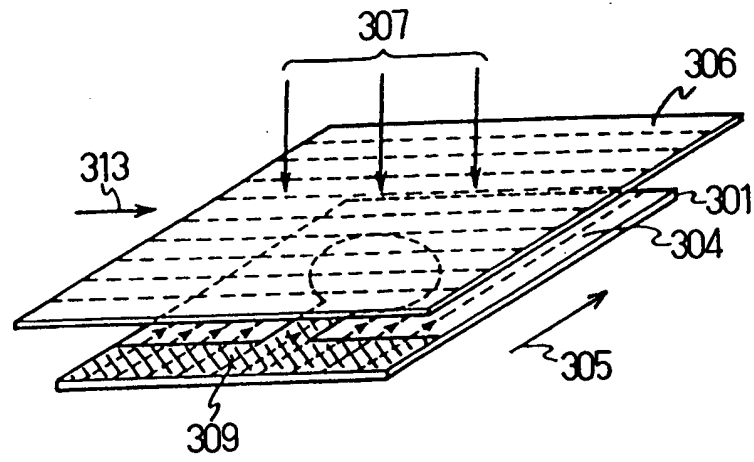


FIG. 29

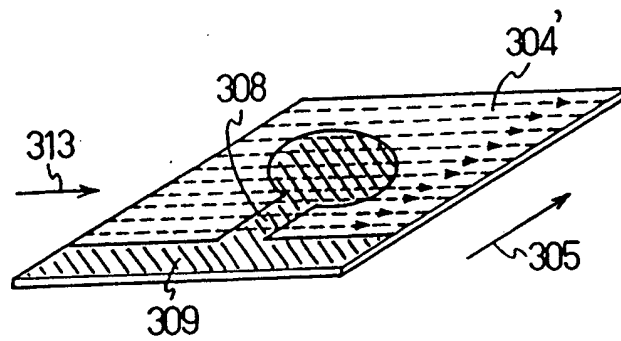


FIG. 30

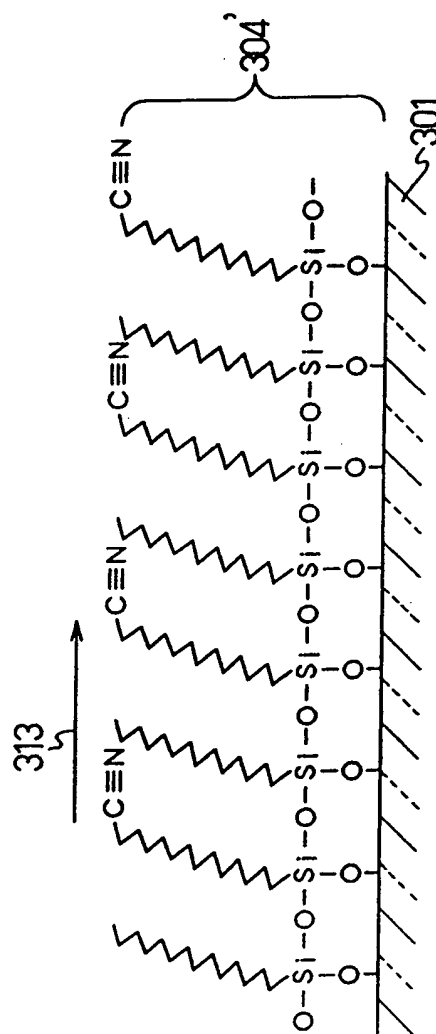


FIG. 31

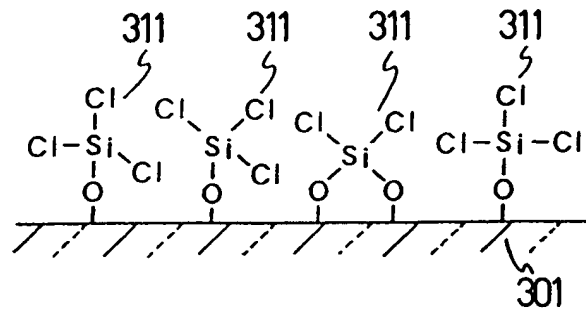


FIG . 32

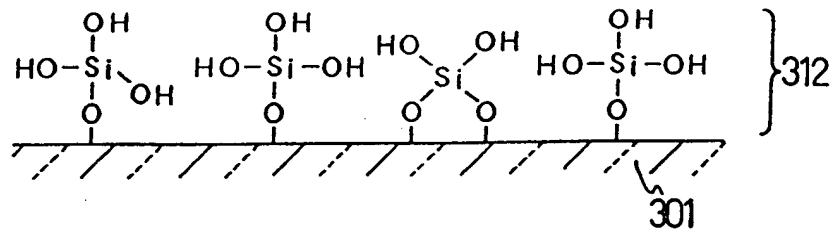


FIG . 33

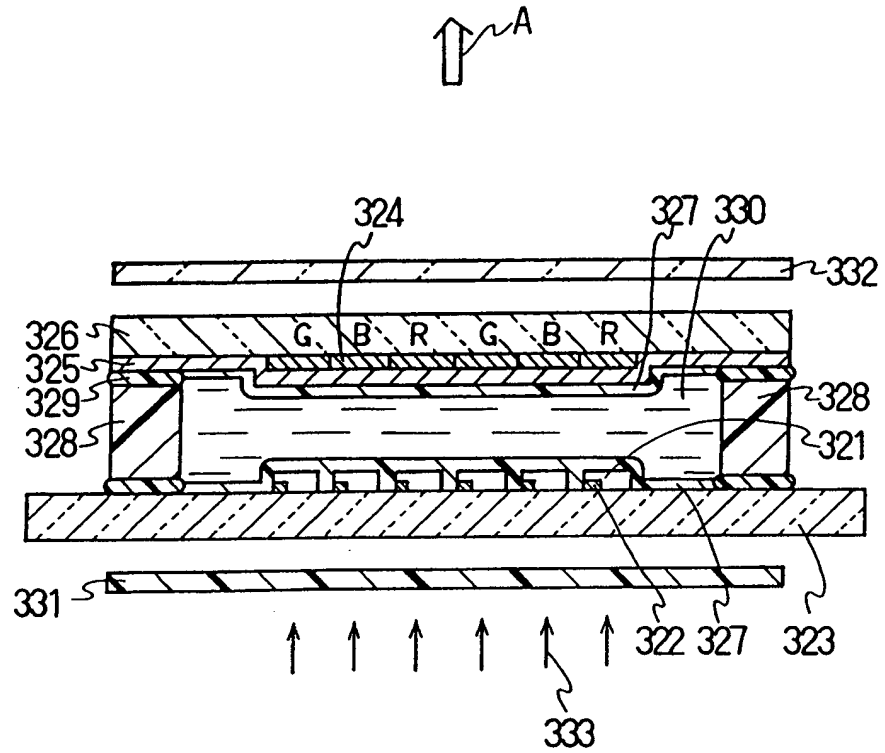


FIG. 34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ G02F1/1337, G02F1/1333, G02F1/1335, G03F1/00, H01L21/308,
G09F9/35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1950-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 04-356020, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 9 December, 1992 (09. 12. 92), Claim 1 ; Figs. 1, 4, 7	1-17, 21-22, 24, 27-28, 30-36, 44, 46
Y	Claim 16 ; Par. No. [0016]	18
Y	Par. No. [0019]	19
Y	Par. No. [0034] ; Fig. 9	23, 45
Y	Claim 13	50, 55, 71, 76
A	Claim 1 ; Figs. 1, 4, 7 & EP, 476543, A1	20
Y	JP, 06-222366, A (Fujitsu Ltd.), 12 August, 1994 (12. 08. 94), Claims 6 to 8	1-3, 5-13, 17-19, 21-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent familyDate of the actual completion of the international search
12 August, 1998 (12. 08. 98)Date of mailing of the international search report
25 August, 1998 (25. 08. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Par. No. [0016] ; Fig. 2	4, 14-16, 29-36, 41-45, 84
Y	Par. Nos. [0017] to [0021] ; Figs. 18, 19	24, 46, 63
A	Par. No. [0016] ; Fig. 2 (Family: none)	20, 39-40
	JP, 07-114029, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	
Y	2 May, 1995 (02. 05. 95), Par. No. [0023]	10-13
Y	Par. Nos. [0013] to [0022], [0028]	17, 35-36, 52-56, 58-60, 65, 69-77, 82-86
Y	Par. Nos. [0026] to [0028] ; Figs. 1, 2, 3	47-51, 61-64
Y		1-9, 14-16, 18-19, 21-24, 27-28, 30-34, 44-46, 57, 66-67, 78-81, 87
A	Par. Nos. [0013] to [0022], [0028] (Family: none)	20
A		
Y	JP, 02-269318, A (Citizen Watch Co., Ltd.),	
A	2 November, 1990 (02. 11. 90) (Family: none)	47-56, 58-65 57, 66-67
	JP, 04-190328, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kaneka Corp.),	
	8 July, 1992 (08. 07. 92),	
Y	Page 2, lower left column, line 11 to page 3, upper left column, line 2 ; Fig. 2	11-12, 56, 58-59, 65, 77, 86
A	Page 2, lower left column, line 11 to page 3, upper left column, line 2 ; Fig. 2 (Family: none)	20, 57, 66-67, 78-81, 87
	JP, 06-34976, A (Toshiba Corp.),	
	10 February, 1994 (10. 02. 94),	
X	Par. Nos. [0014] to [0019]	25-26, 37-38
Y	Par. Nos. [0014] to [0019] (Family: none)	15-16, 27-28, 31-34
	JP, 04-353827, A (Casio Computer Co., Ltd.),	
	8 December, 1992 (08. 12. 92),	
Y	Par. Nos. [0018] to [0020]	60, 64
A	Par. Nos. [0018] to [0020] (Family: none)	81
	JP, 05-273558, A (Canon Inc.),	
	22 October, 1993 (22. 10. 93),	
Y	Par. No. [0013]	1-19, 21-24, 27-28, 30-36, 44-46, 20
A	Par. No. [0013] (Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 02-3015, A (NEC Corp.), 8 January, 1990 (08. 01. 90) (Family: none)	29-36
A	JP, 07-318942, A (Sharp Corp.), 8 December, 1995 (08. 12. 95) & EP, 684500, A2	20, 57, 66-67, 78-81, 87
X	JP, 05-273558, A (Canon Inc.), 22 October, 1993 (22. 10. 93), Par. Nos. [0054] to [0078]	68
Y	Par. Nos. [0054] to [0078]	69-77, 82-86
A	Par. Nos. [0054] to [0078] (Family: none)	78-81, 87
Y	JP, 06-138640, A (Yamaha Corp.), 20 May, 1994 (20. 05. 94) (Family: none)	41-43
A	JP, 03-282547, A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 12 December, 1991 (12. 12. 91) (Family: none)	39-40
A	JP, 07-281420, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 October, 1995 (27. 10. 95), Par. No. [0010] (Family: none)	40

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/02254

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ . G02F1/1337		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ . G02F1/1337, G02F1/1333, G02F1/1335, G03F1/00, H01L21/308, G09F9/35		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1950-1998 日本国公開実用新案公報 1971-1995		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 04-356020, A (松下電器産業株式会社) 9. 12月. 1992 (09. 12. 92), 請求項1、図1、図4、図7、	1-17, 21-22, 24, 27- 28, 30-36, 44, 46
Y	請求項16、第16段落、	18
Y	第19段落、	19
Y	第34段落、図9、	23, 45
Y	請求項13、	50, 55, 71, 76
A	請求項1、図1、図4、図7&EP, 476543, A1	20
Y	JP, 06-222366, A (富士通株式会社) 12. 8月. 1994 (12. 08. 94), 請求項6-8、	1-3, 5-13, 17-19, 21 -23
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	12. 08. 98	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 昭彦 印 2K 9513 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	第16段落、図2、	4, 14-16, 29-36, 41-45, 84
Y	第17-21段落、図18、図19、	24, 46, 63
A	第16段落、図2 (ファミリーなし)	20, 39-40
	JP, 07-114029, A (松下電器産業株式会社) 2. 5月. 1995	
Y	(02. 05. 95), 第23段落、	10-13
Y	第13-22段落、第28段落、	17, 35-36, 52-56, 58-60, 65, 69-77, 82-86
Y	第26-28段落、図1、図2、図3、	47-51, 61-64
Y		1-9, 14-16, 18-19, 21-24, 27-28, 30-34, 44-46,
A	第13-22段落、第28段落、	57, 66-67, 78-81, 87
A	(ファミリーなし)	20
	JP, 02-269318, A (シチズン時計株式会社) 2. 11月. 1990	
Y	(02. 11. 90),	47-56, 58-65
A	(ファミリーなし)	57, 66-67
	JP, 04-190328, A (松下電器産業株式会社、鐘淵化学工業株式会社)	
	8. 7月. 1992 (08. 07. 92),	
Y	第2頁下左欄第11行-第3頁上左欄第2行、第2図、	11-12, 56, 58-59, 65, 77, 86
A	第2頁下左欄第11行-第3頁上左欄第2行、第2図	20, 57, 66-67,
	(ファミリーなし)	78-81, 87
	JP, 06-34976, A (株式会社東芝)	
X	10. 2月. 1994 (10. 02. 94), 第14-19段落、	25-26, 37-38
Y	第14-19段落 (ファミリーなし)	15-16, 27-28, 31-34
	JP, 04-353827, A (カシオ計算機株式会社)	
Y	8. 12月. 1992 (08. 12. 92), 第18-20段落、	60, 64
A	第18-20段落 (ファミリーなし)	81
	JP, 05-273558, A (キャノン株式会社)	
Y	22. 10月. 1993 (22. 10. 93), 第13段落、	1-19, 21-24, 27-28, 30-36, 44-46,
A	第13段落 (ファミリーなし)	20
	JP, 02-3015, A (日本電気株式会社) 8. 1月. 1990	
Y	(08. 01. 90) (ファミリーなし)	29-36
	JP, 07-318942, A (シャープ株式会社) 8. 12月. 1995	
A	(08. 12. 95)	20, 57, 66-67,
	& EP, 684500, A2	78-81, 87
	JP, 05-273558, A (キャノン株式会社)	
X	22. 10月. 1993 (22. 10. 93), 第54-78段落、	68
Y	第54-78段落、	69-77, 82-86
A	第54-78段落 (ファミリーなし)	78-81, 87

Y	JP, 06-138640, A (ヤマハ株式会社) 20. 5月. 1994 (20. 05. 94) (ファミリーなし)	41-43
A	JP, 03-282547, A (田中貴金属工業株式会社) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91) (ファミリーなし)	39-40
A	JP, 07-281420, A (積水化学工業株式会社) 27. 10月. 1995 (27. 10. 95), 第10段落 (ファミリーなし)	40